

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIA TEADUSKOND

Keemia instituut

Liisa Luhaste

**LANTANOIDIDE AKVAKOMPLEKSIDE UURIMINE  
ARVUTUSKEEMIA MEETODITEGA**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: prof. Peeter Burk

Tartu 2014

## Sisukord

1	Sissejuhatus .....	3
2	Valdkonna ülevaade .....	5
2.1	Lantanoidide akvakomplekside arvutamine .....	8
3	Metoodika.....	20
4	Tulemused ja arutelu .....	22
4.1	Veekomplekside struktuur ja vesiniksidemed .....	22
4.1.1	8 veemolekuliga kompleksid.....	22
4.1.2	9 veemolekuliga kompleksid.....	23
4.1.3	O-H sidemepikkused .....	24
4.1.4	Ln-OH <sub>2</sub> sidemepikkused .....	24
4.1.5	Lantanoidne kontraktsioon .....	25
4.1.6	Arvutusmeetodite võrdlus geomeetria alusel .....	26
4.1.7	Multipletsuse mõju struktuurile .....	28
4.2	Hüdratatsioonientalpiad .....	30
4.2.1	Korrelatsioon eksperimendi ja arvutuste vahel .....	31
4.2.2	Suhtelised hüdratatsioonientalpiad .....	31
4.2.3	Ln-O sidemepikkuste mõju hüdratatsioonientalpiale.....	34
4.3	Hüdratatsiooni Gibbsi vabaenergiad .....	35
5	Kokkuvõte .....	36
6	A DFT Study of Lanthanide(III) Aqua Complexes .....	37
7	Kasutatud kirjandus .....	38

# 1 Sissejuhatus

Kuuenda perioodi f-bloki elemendid lantaanist luteetsiumini (vahel ka lantaanist üterbiumi või tseeriumist luteetsiumini) moodustavad lantanoidide seeria. Neile on omane  $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$  ( $n=0-14$ ) elektronstruktuur ja oksüdatsiooniaste +3. Lantanoidid (lühendatult Ln) on toksilised raskemetallid, kuid sellest hoolimata on nende kompleksühenditel mitmeid kasutusalasid.

Lantanoidide kolmelaenguliste ionide kompleksid on leidnud kasutamist erinevates meditsiinilistes rakendustes nii diagnoosi kui ravi puhul. Viimaste aastakümnete ülisuur huvi lantanoidide komplekseerumise vastu vesilahuses tuleneb põhiliselt nende edukast kasutamisest kontrastainetena magnetresonantstomograafias. Magnetresonantstomograafia revolutsioonilises arengus on olulist rolli mänginud just  $\text{Gd}^{3+}$ ioon.  $\text{Ln}^{3+}$ komplekse uuritakse ka nende suure magnetmomendi ja magnetilise anisotroopia tõttu.

Lantanoidide kompleksühendite keemia mõistmine on oluline tuumakütuste ümbertöötamise juures, sest tuumajäätmed sisaldavad nii lantanoide kui kergemaid aktinoide. Praegune tuumajäätmete ümbertöötamine põhineb PUREX [1] protsessil, mille käigus kõigepealt eraldatakse uraan ja plutoonium. Järelejäänud jäätmed sisaldavad teisi lõhustumise saaduseid, sealhulgas kergemaid aktinoide (Np, Am ja Cm), mille kõrge radioaktiivsus (pooldumisaeg 1000-10000 aastat) muudab jäätmed suureks keskkonnaohuks. Kergemate aktinoidide radiotoksilisust saab vähendada neutronkiiritamisega, mille tulemusel nad muutuvad lühikese poolestusajaga või stabiilseteks nukliidideks. Lantanoididel (eriti Sm, Gd ja Eu) on suur neutronite püüdmise ristlõige ja efektiivseks neutronkiiritamiseks on vajalik suhteliselt ohutute lantanoidide eelnev eraldamine aktinoididest. [2] Nende väga sarnaste keemiliste omaduste ja iooniraadiuste tõttu on elementide üksteisest eraldamine keeruline. [3] Praegu lähtutakse sobivate kompleksi moodustavate ligandide otsingul seisukohast, et aktinoidide seostumine hapnikust pehmemate doonoraatomitega (nt N, S, Cl) on kovalentsem kui lantanoididel. [2]

Sõltumata sellest, milleks lantanoide ja nende komplekse konkreetselt kavatsetakse kasutada, on oluline mõista metalli-iooni hüdratatsiooni. Komplekside moodustumist ja ligandide seostumise mehhanismi (assotsiatiivne või dissotsiatiivne) mõjutavad nii metall-vesi interaktsioonide tugevus kui veemolekulide paigutumine ümber iooni. Kuigi eksperimentaalsed meetodid pidevalt täiustuvad ja mõõtmised muutuvad täpsemaks, on nende rakendamisega seotud rida probleeme. Näiteks on lahuse faasis väga keeruline määrata

lantanoidide veekomplekside struktuuri, sidemepikkusi ja veemolekulide arvu koordinatsioonisfäärides, seetõttu on enamik eksperimentaalseid andmeid kristallstruktuuri kohta. Samuti mõjutavad komplekseerumist olulisel määral vastasioonid. Olulist täiendavat informatsiooni on aga võimalik saada arvutuskeemia meetoditega.

Käesolevas töös on uuritud lantanoidide hüdratatsiooni kasutades tihedusfunktsionaali teooria erinevaid meetodeid. Eesmärgiks on võrrelda erinevate meetodite kasutatavust (täpsust ja kiirust) lantanoidide komplekside uurimiseks ja saada piisavalt korrektne kirjeldus hüdrateeritud lantanoidikatioonidest, millega edasistes uurimustes võrrelda uusi uuritavaid komplekse.

## 2 Valdkonna ülevaade

$\text{Ln}^{3+}$  komplekside struktuuride ja füüsikalis-keemiliste omaduste kohta tahkes faasis ja lahuses on ulatuslikult eksperimentaalseid andmeid, samas teoreetilised uurimused on eksperimentaalsetest teadmistest kaugel maas. See on põhiliselt põhjustatud probleemidest, mis tuleb ületada  $\text{Ln}^{3+}$  komplekside kvantkeemiliseks uurimiseks. Nende probleemide alla kuuluvad: [3]

- 1) Paardumata f-elektronide olemasolu
- 2) Vajadus arvestada relativistlike efektidega
- 3)  $\text{Ln}^{3+}$  ionide kalduvus eelistada kõrgeid koordinatsiooniarve (tavaliselt 8-9).

Kõigil lantanoididel peale La ja Lu on paardumata f-elektrone ja f-orbitaalide lähedaste energiatega tõttu võivad lainefunktsioonid olla multikonfiguratsioonilise iseloomuga (s.t. tegelik lainefunktsioon ei ole esitatav ühe Slateri determinandina). Selliste lainefunktsioonide mõju vee molekulide seostumisele, elektrostaatilistele omadustele, struktuurile ja solvatatsiooni termodünaamikale ei ole siiski täpselt teada. Kuta ja Clark [4] püüdsid hinnata paardumata f-elektronide mõju süsteemi korrelatsioonienergiale. Nad võrdlesid CASSCF ja ROHF meetoditega saadud lainefunktsioone ja energiasid. Leiti, et multikonfiguratsioonilisust esineb 2-5 paardumata elektroniga süsteemides (Pr, Nd, Pm, Sm, Dy, Ho, Er ja Tm kolmelaengulised ioonid). Sealjuures energiatega vahe on üpris konstantne ning ei sõltu koordinatsiooniarvust. Seega peaks see komponent reaktsioonienergiasid arvutades välja taanduma. [4] Paardumata f-elektronidega seotud raskuste ületamiseks on kasutatud mudelsüsteemina ütriumit või piiratud tühja või täielikult täidetud 4f alanivooga lantanoididega (vastavalt La ja Lu). Kolmandaks võimaluseks on kasutada selliseid efektiivseid tüvepotentsiaale, kus 4f orbitaal on arvestatud tüve sisse. [3]

Relativistlikud efektid ilmnevad siis, kui elektroni kiirus saab võrreldavaks valguse kiirusega. See esineb raskemate (suurema tuumalaenguga) elementide korral. Orbitaalide tasandil põhjustavad relativistlikud efektid s- ja p-orbitaalide kokkutõmbumist ning d- ja f-orbitaalide paisumist. [5] Relativistlikud efektid põhjustavad sõltuvalt elemendist näiteks 9-23% lantanoidsest kontraktsioonist. [6] Nendega arvestamiseks on kõige levinum lähenemine relativistlike efektiivsete tüvepotentsiaalide (*relativistic effective core potential* – RECP) kasutamine, kus kvantmehhaniliselt arvestatakse ainult keemiliselt olulisi valentselektrone ja sisekihte kirjeldav potentsiaal on parametrizeeritud relativistlikke efekte kirjeldama. [7] On

välja arendatud kaks erineva suurusega tüvepotentsiaalide klassi: „suure tüvega“ potentsiaalid, kus 4f elektronid on koos sisemiste kihtide elektronidega arvestatud tüveks (kvantmehhaniliselt käsitletakse vaid viienda ja kuuenda kihi elektrone) ning „väikese tüvega“ potentsiaalid, kus neljanda, viienda ja kuuenda kihi elektrone käsitletakse kvantmehhaaniliselt. RECP kasutamine vähendab ka arvutusaega, kuna väheneb kvantmehhaaniliselt käsitletud elektronide arv. [3]

Arvatakse, et 4f orbitaalide osalemine sidemete moodustamises sõltub tõenäoliselt elemendi asukohast perioodis (korreleerudes relativistlike efektide tähtsusega) ja oksüdatsiooniastmest. Üldiselt kergematel lantanoididel võivad  $\text{Ln-OH}_2$  interaktsioonid olla veidi kovalentsemad, kuid raskemate puhul on kovalentsuse osakaal väga väike. [6] Kuigi mitmetes artiklites on näidatud, et 4f elektronid ei osale ligandidega sidemete moodustamises, võib nende lisamine valentskihile olla väga oluline arvutustest usaldusväärsete struktuuriparameetrite saamiseks. [3, 6, 8] On näidatud, et suurema tüvega potentsiaali kasutamine annab pikemad sidemed. [9, 10] Mõnedes süsteemides, näiteks lantanoidide halogeniidide korral, on täheldatud selget 4f orbitaalide hübridisatsiooni, mis viitab mõnevõrra kovalentsele seostumisele. [6]

Ce veekomplekside arvutamisel on ilmnenu, et relativistliku tüvepotentsiaali suurus mõjutab oluliselt arvutatud hüdratatsiooni vabaenergiaid, seejuures suuremad tüved (s.t. vähem kvantmehhaaniliselt käsitletud elektrone) annavad kehvemaid tulemusi. [3, 9] Clavaguera et al. [6] leidsid, et  $\text{LuF}_3$  sidemete lühenemine (lantanoidne kontraktsioon) tuleneb  $\text{Lu}(4f)\text{-F}(2p)$  hübridisatsioonist, mis omakorda on põhjustatud relativistlikest efektidest. 4f orbitaalide osakaal hübridisatsioonis sõltub Lu-F kaugusest – mida lähemal, seda suurem osalus. Autorid järeldavad, et 4f elektronid mõjutavad oluliselt keemilisi sidemeid.

$\text{Ln}^{3+}$  ioonid klassifitseeritakse kõvadeks Lewise hapeteks ning seetõttu on metall-ligand interaktsioonid peamiselt elektrostaatilised, millest tulenevalt esineb palju erinevaid koordinatsiooniarme ning keemilised sidemed ei ole suunalised. [3]

Lantanoidide koordinatsiooniarmu puudutavast kirjandusest annab hea ülevaate Simon A. Cotton. [11] Tulenevalt lantanoidide ioonide suurest raadiusest ennustatakse neile alati suuri koordinatsiooniarme. Lantanoidide koordinatsiooniarmu määrab põhiliselt steeriline takistus koordinatsioonisfääris, erinevalt näiteks siirdemetallidest, kus rolli mängib ka oksüdatsiooniaste. Eristatakse esimest ja teist järku steerilisi efekte. Esimest järku efektid viitavad doonoraatomite vahelisele tõukumisele, mistõttu ei ole võimalik tsentraalaatomiga kontaktis olevaid aatomeid rohkem lisada. Näiteks võib siinkohal tuua halogeniid-, oksiid-,

hüdrosiid- ja tiotsüanaatioonid või vee. Selliste ligandidega moodustuvad suurte või „tavaliste“ koordinatsiooniarvudega kompleksid. Ligandidega, kus doonoraatomid on üksteisele väga lähedal (näiteks nitraatioon), on võimalik saavutada koordinatsiooniarve kuni 12-ni. Teist järku efektid on need, kus määravaks saavad doonoraatomitega seotud rühmad ja nende vahelised interaktsioonid mõjutavad, kui palju ligande saab metalliga seostuda. Näiteks  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ , alküül- ja arüüloksiidid. Sellistele kompleksidele on iseloomulikud väiksemad koordinatsiooniarvud. Suure steerilise takistusega ligandidega on saadud Ln komplekse, kus koordinatsiooniarv on isegi 2, 3 või 4. Alati ei ole aga näiline väga madal koordinatsiooniarv korrektne, sest koordinatsioonisfääris võib olla ka solvendimolekule või moodustavad kompleksid oligomeere. Näiteks alkoksiidide ja arüüloksiidide korral tetrahüdrofuraani (THF) lahuses on lantanoidiga koordineerunud ka solvendimolekulid (olenevalt iooniraadiusest ja ligandide suurusest). Infrapunaspektrites on omistatud piike ka  $\text{Ln}\cdots\text{H}-\text{C}$  interaktsioonidele. Nendel põhjustel võivad koordinatsiooniarvud olla tegelikult oluliselt suuremad.

Spektroskoopia ja difraktsioonmõõtmised on näidanud, et lantanoidide reas väheneb katioonide hüdratatsiooni arv 9-lt 8-le vahemikus Eu-Tb. [11] Neutrodifraktsioon katsetest on järeldatud, et samaariumi korral eksisteerivad samaaegselt nii 8 kui 9 veega hüdraatkompleksid. Molekulaardünaamiliste simulatsioonidega on näidanud veemolekulide väga kiiret vahetumist solvaatkihi ja lahuse vahel, mis hoiab  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  ja  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  ionide tasakaalu. [12] Erinevalt vabatest hüdraatkompleksidest vesilahuses, kus koordinatsiooniarvu määravad põhiliselt steerilised faktorid, on tahkes faasis olulised ka teised faktorid, mis määravad kristalliseeruva ühendi stöhhiomeetria, näiteks kristalli pakkimise efektid või vesiniksidemete moodustamine. [11]

Tihedusfunktsionaali teooria (*density functional theory* – DFT) on muutunud põhiliseks keeruliste anorgaaniliste molekulide uurimise vahendiks tänu suhteliselt kõrgele täpsusele ja väikesele arvutusajale. [3] Viimasel ajal on DFT arvutusi edukalt rakendatud erinevate lantanoid(III) komplekside struktuuri ja omaduste uurimiseks. [7] DFT meetodid põhinevad Hohenberg-Kohni teoreemil, mis väidab, et paljuelektronilise süsteemi põhioleku omadused on määratud elektrontiheduse poolt, mis on omakorda kolme ruumikoordinaadi funktsioon. [13] DFT-l on kaks suurt eelist: [3]

- 1) saab arvutada suhteliselt suuri komplekse võrreldes sarnase täpsusega *ab initio* meetoditega;

- 2) arvutatud Kohn-Shami orbitaalid sobivad molekulaarorbitaalide analüüsiks ning sidemete ja süsteemi omaduste uurimiseks.

Samas on DFT-l ka piiranguid, näiteks vesiniksidemete puudulik kirjeldamine või metallikompleksidel madalamate koordinaatsiooni arvude eelistamine. [3, 14, 15]

Tihedusfunktsionaali teoorias kasutatavad funktsionaalid võib jagada nelja klassi: [3]

- 1) Lokaalse tiheduse meetodil (*local (spin) density approximation* – L(S)DA) põhinevad, mis sõltuvad elektrontihedusest igas ruumipunktis;
- 2) Gradientkorregeeritud meetodid (*generalized gradient approximation* – GGA), mis sõltuvad peale elektrontiheduse ka selle gradiendist;
- 3) Meta-GGA funktsionaalid, mis sõltuvad elektrontihedusest, selle gradiendist ja kineetilise energia tihedusest;
- 4) Hübriidfunktsionaalid, mille võib omakorda jagada hübriid-GGA ja hübriidmeta-GGA funktsionaalideks ning kuhu on lisatud Hartree-Focki vahetusenergia kombineerituna DFT vahetus-korreleerimise funktsionaaliga.

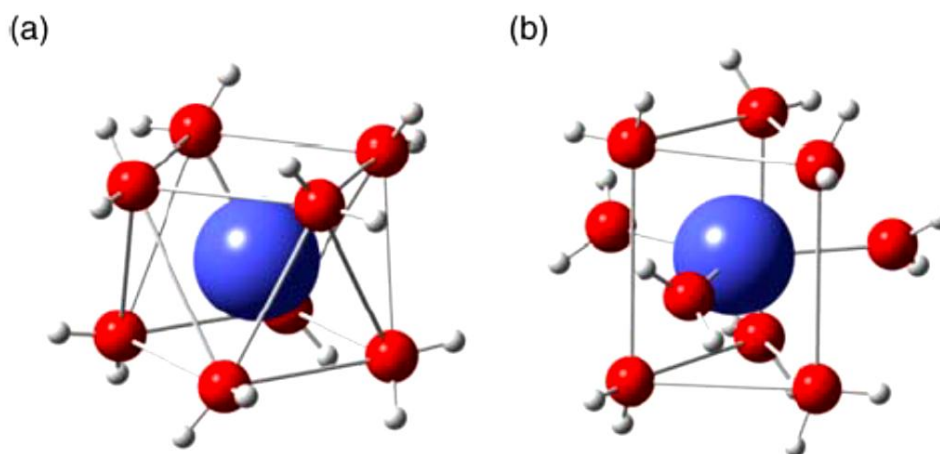
LDA funktsionaalide hulka kuuluvad näiteks SVWN/SVWN5, SPL, SPW92 ning need ennustavad tihti lantanoidide kompleksides liiga tugevat seostumist ja seega väga lühikesi sidemeid. [7, 9, 10, 16] GGA funktsionaalid on näiteks BLYP, G96LYP, mPWLYP, BP86/B88P86, PW91, PBE. Neid funktsionaale on mitmetel juhtudel edukalt kasutatud lantanoidide koordinaatsiooni kirjeldamiseks. [3, 7, 9, 10, 15] Siiski on kõige tihedamini valitud arvutusteks hübriidfunktsionaalid, eesotsas B3LYP-iga, aga ka BH&HLYP, B3PW91, B1LYP, B3P86, PBE0/PBE1PBE kuuluvad siia klassi. [4, 7, 10, 10, 15, 16, 17] Meta-GGA funktsionaalide hulgas on BB95, mPWB95, TPSS. [4, 7, 9, 10] TPSS funktsionaal on real juhtudel andnud eksperimendiga kõige paremini kokkulangevad tulemused. [9, 10] Hübriidmeta-GGA näidetena võib nimetada TPSSh ja M06. [7]

## 2.1 Lantanoidide akvakomplekside arvutamine

Lantanoidid on vesilahuses kõige stabiilsemad oksüdatsiooniastmes +3. [17]  $\text{Ln}^{3+}$  ionide komplekse ühe lihtsaima ligandiga, veega, on ulatuslikult uuritud nii eksperimentaalselt kui teoreetiliselt. Üldiselt nõustatakse, et sisesfääri koordinaatsiooni arv veekomplekside korral väheneb üheksalt kaheksale koos iooniraadiuse vähenemisega pikki lantanoidide seeriat. [3, 18]



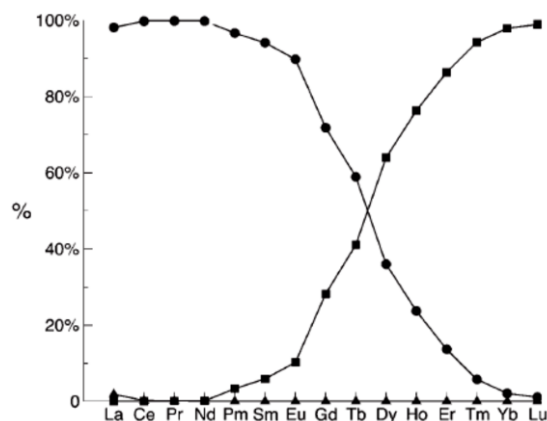
Erinevate arvutuslike meetoditega on näidatud, et  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  ioonil on kolme ekvatoriaalse veemolekuliga trigonaalse prisma (Joonis 1b) geomeetria (tihti mingil määral moonutatud)  $D_3$  sümmeetriaga, samas  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  kompleksidel leitakse ruutantiprisma (Joonis 1a) kuju. [3, 10, 16, 15, 19, 20]



Joonis 1:  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  arvutatud gaasifaasilised struktuurid. (a)  $n=8$ , moonutatud ruutantiprisma; (b)  $n=9$ , trigonaalne prisma. [17]

Duvail et al [18] on molekulaardünaamika (MD) arvutuste põhjal välja pakkunud dünaamilise mudeli, mis seletab koordinatsiooni arvu vähenemist pikki lantanoidide seeriat. Selleks asetati metallikatioon 216 veemolekulist koosnevasse kuupi ning viidi läbi simulatsioon kestvusega 3 ns. Simulatsiooni ajal jälgiti koordinatsiooni arvu, selle muutumist ja veemolekulide paiknemist ümber tsentraalaatomi. Lantanoidide seeria esimese kolme elemendi korral märgati ka koordinatsiooni arvu 10, kuid sellel pikemalt ei peatunud, sest eesmärgiks oli seletada koordinatsiooni arvu üleminek 9-lt 8-le. Joonis 2 näitab koordinatsiooni arvu 8 ja 9 osakaalu iga metalli puhul. Sealt on näha, et koordinatsiooni arv 8 hakkab domineerima alates düsproosiumist. Selline statistika on tähenduslik ainult siis, kui simulatsioonid on olnud piisavalt pikad. Kriitilises piirkonnas toimuva mõistmiseks vaadati veemolekulide vahetumise sagedust ühe nanosekundi jooksul. Gd-Ho piirkonnas toimus kiire veemolekulide liikumine sisemise ja välimise koordinatsioonisfääri vahel, vahetumise maksimum asub Tb ja Dy juures. See tähistab üht tüüpi komplekside labiilsust. Koordinatsiooni arvu 9 korral moodustub struktuur (b) Joonis 1 ning kergemate lantanoidide jaoks on see stabiilne vorm. Koordinatsiooni arvu 9 ja 8 vahetumine algab Nd juures, dissotsiatsioonil lahkub üks ekvatoriaalsetest molekulidest ja assotsiatsioonil tuleb samasse asendisse tagasi. Aatomnumbri kasvamisega vähenevad nii lantanoidiooni polariseeritavus kui iooniraadius ning seetõttu esimese kihi vesi-vesi tõukumine suureneb ja vesi-katioon tõmbejõud väheneb. Põhiliselt avaldub see mõju ekvatoriaalsetele veemolekulidele ja üks molekulidest jääb

keskmiselt üha pikemaks ajaks teise solvaatkihti, see põhjustab koordinatsiooniarvu järkjärgulist kahanemist. Murdarvuline koordinatsiooniarv tähendab, et simulatsiooni ajal on osal struktuuridest koordinatsiooniarv 8 ja osal 9. Üleminekute jooksul on 8 veega kompleksi struktuur ikka trigonaalne prisma, kuid kahe ekvatoriaalse ligandiga. Kui koordinatsiooniarv 8 saab stabiilseks, siis kompleksi geomeetria läheb üle ruutantiprismaks (Joonis 1a).

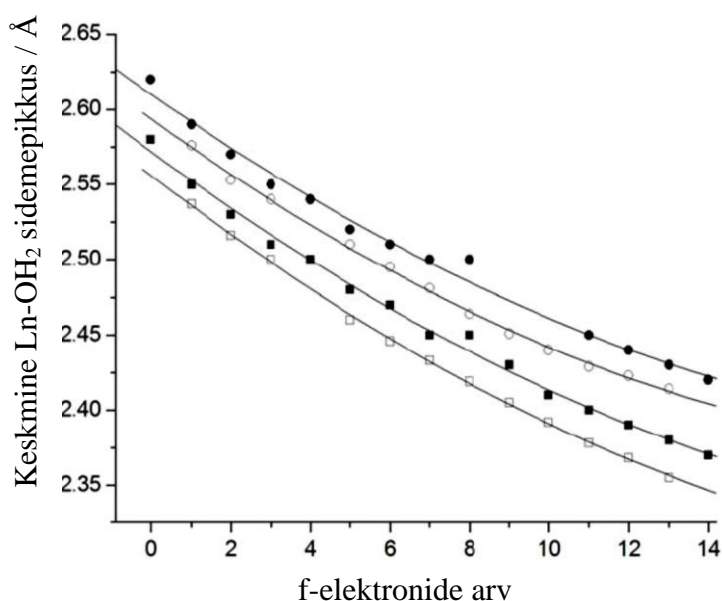


Joonis 2: Koordinaatioarvude (KA) osakaal protsentides esimeses hüdraatkihis. KA=8 (■), KA=9 (●) ja KA=10 (▲). [18]

Hüdrateeritud  $\text{Ln}^{3+}$  ioonide kohta võib leida mitmeid eksperimentaalseid andmeid nii lahuses kui tahkes faasis. Siinkohal tuleb aga olla ettevaatlik arvutuste ja eksperimendi tulemuste võrdlemisel, sest sidemete pikkused sõltuvad interaktsioonidest vastasioonidega. [6, 11, 21] Vastasioonid, mis mõjutavad metall-vesi sidemepikkust, võivad mängida olulist rolli ka vee vahetusprotsessis. [21]

DFT arvutused on näidanud, et solvendiefektide arvestamine on ülioluline struktuuri paremaks kokkulangemiseks eksperimendiga. Gaasi faasis tehtud geomeetria optimeerimise tulemusel on Ln-O sidemed märgatavalt pikemad (ca 0,05 Å) kui lahuses (PCM mudeliga). [3] Samas on PCM mudel tuntud geomeetria optimeerimisel esinevate konvergeerumisprobleemide poolest: [20] konvergeerumine võib olla väga aeglane, üldse mitte toimuda või lõppeda kõrgema energiaga konformatsiooni leidmisega. Probleemide esinemise tõenäosus optimeerimisel on üsna kõrge. Vesiniksidemete tekkimine või katkemine võib põhjustada eriti suuri kõikumisi energias ja gradiendis, mis on üheks konvergeerumisprobleemide põhjuseks. [19] Mõnedes uurimustes [4, 7, 9] on õnnestunud siiski PCM mudelit rakendada. Solvendi arvutuse kasuks otsustamine sõltub sellest, kui head kokkulangevust eksperimendiga saavutada tahetakse ja palju ollakse selleks valmis vaeva nägema. Üldised seaduspärasused tulevad välja ka gaasifaasilistest arvutustest.

Seaduspärasuste uurimine pikki lantanoidide seeriat on viinud järelduseni, et keskmise Ln-OH<sub>2</sub> sidemepikkuse vähenemine on ruutvõrrandile vastav sõltuvus nii 8 kui 9 veega kompleksides (Joonis 3). See on oodatav lantanoidse kontraktsiooni tõttu, nagu kinnitab ka eksperimentaalne uuring lantanoidide isostruktuursete komplekside kohta. [3] Lantanoidse kontraktsiooni põhjustavad 4f elektronid, mis ei varjesta hästi tuumalaengut ja seega mõjub valentsielektronidele suurem efektiivne tuumalaeng. See põhjustab valentskihtide raadiuse vähenemist. Lantanoidne kontraktsioon ei ole aga lineaarne, nagu ülal mainitud. 4f elektronide varjestamise võime paraneb orbitaali täitumisel. Sellest tulenevalt muutub 4f orbitaal järjest enam tüvelaadseks ning tuumalaengu varjestatus paraneb. Varjestamise paranemine aga ei nulli täielikult ära suurenenud tuumalaengust põhjustatud raadiuse vähenemist. Sellest tulenevalt on iooniraadiuse vähenemine kiirem seeria alguses kui lõpus. [22] Lantanoidne kontraktsioon sõltub koordinaatsiooni arvust, ioonilaengust ja sidemetüübist. Jäigemate sidemete korral on kontraktsioon väiksem. [6] Seitz et al [23] vaatlesid erinevaid ligande, kusjuures ligandid olid nii mono- kui polüdentraatsed, koordineeruvateks aatomiteks hapnik ja lämmastik ning esindatud olid erinevad koordinaatsiooni arvud metalliaatomi ümber. Kõikide ligandide puhul tuli ilmsiks ülalmainitud ruutvõrrandile vastav sõltuvus.



Joonis 3: Keskmise Ln-OH<sub>2</sub> sideme pikkuse sõltuvus f-elektronide arvust [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> (ruudud) ja [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> (ringid) komplekside korral. Tulemused on saadud DFT arvutustest B3LYP funktsionaaliga. Mustad sümbolid tähistavad gaasifaasilisi väikese tüvega RECP-ga arvutusi ning hapniku ja vesiniku baasifunktsiooniks on aug-cc-pVDZ. Seest tühjad sümbolid tähistavad vesilahuses (C-PCM) suure tüvepotentsiaaliga arvutusi ning hapniku ja vesiniku baasifunktsiooniks on 6-31+G(d). Jooned tähistavad ruutfunktsioonile vastavat sõltuvust, kus R<sup>2</sup>=0,9983 (○); 0,9993 (□); 0,9904 (●) ja 0,9947 (■). [3]

Buzko et al [16] kasutasid *ab initio* Hartree-Fock, teistjärku Møller-Plesseti häiritusteooria (MP2) ja tihedusfunktsionaalteooria meetodeid  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8, 9$ ) komplekside struktuuri uurimiseks. Lantaani aatomil kasutati LANL2DZ efektiivset tüvepotentsiaali koos vastava baasiga ja kergematel aatomitel D95\*\* baasi. 9 veega komplekside DFT arvutusteks kasutati SVWN5, B3LYP, B1LYP, B3P86 ja PBE0 funktsionaale. Geomeetria optimeerimisest leiti, et maksimaalne veemolekulide arv La ümber on 9, sest kümnes molekul liikus teise koordinatsioonisfääri ja seostus esimese kihi kahe veemolekuliga. 8 veega kompleks võttis ruutantiprisma (Joonis 1a) kuju ning 9 veega kompleks trigonaalse prisma (Joonis 1b) kuju. HF ja MP2 arvutused näitasid, et koordinatsiooniarvu kasvades suurenes La-O kaugus. Seda põhjustab veemolekulide vaheliste steeriliste interaktsioonide suurenemine ja interaktsiooni nõrgenemine tsentraalaatomiga. HF ja MP2 arvutuste tulemused on oodatult üksteisest päris erinevad. MP2 ennustab tugevamat seostumist ja seega lühemaid La-O sidemeid. 9 veega kompleksi korral on erinevused komplekseerumisenergiast ja La-O sidemepikkustest vastavalt 151,43 kJ/mol ja 0,04 Å. Nende meetodite vahel on autorid välja pakunud ka skaleerimisfaktori, mis võimaldab lähtudes HF tulemustest prognoosida MP2 tulemusi. DFT funktsionaalide võrdluses andis kõige lühemad sidemed SVWN5 ja kõige pikemad B3LYP ning B1LYP funktsionaalid. Tulemusi on võrreldud tahkes faasis mõõdetud eksperimentaalsete andmetega, ning seetõttu on kõige lähedasemad tulemused lokaalse tiheduse lähendusega SVWN5 funktsionaalil, hübriidfunktsionaalid annavad pikemad sidemed. Kõigil juhtudel olid kompleksides O-H sidemed 0,011-0,009 Å pikemad kui vabas veemolekulis.

Dinescu ja Clark [9] arvutasid DFT ja MP2 meetoditega  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{H}_2\text{O})_y^{3+}$  ( $x = 8, 9; y = 0, 12-14$ ) komplekse. Uurimuse eesmärgiks oli hinnata, millised meetodid sobivad  $\text{Ln}^{3+}$  solvatatsiooni termodünaamika määramiseks.  $\text{Ce}^{3+}$  on arvutuslikult kõige lihtsam kolmelaenguline lantanoid, mida uurida, sest sellel on ainult üks f-elektron. Komplekside geomeetria optimeeriti erinevate funktsionaalidega. Sagedusarvutustega saadi komplekseerumisentalpia arvutamiseks vajalikud termokeemilised parandused ja veenduti, et struktuurid on lokaalsed miinimumid (puuduvad imaginaarsed sagedused). Võrreldi SVWN, PW91, B3LYP ja TPSS funktsionaalidega optimeeritud geomeetriaid.  $\text{Ce}^{3+}$  katioonil kasutati Stuttgardi RSC28 ja RLC47 efektiivseid tüvepotentsiaale ja vastavaid baase, H ja O aatomitel kasutati aug-cc-pVDZ baasi. B3LYP-iga optimeeritud geomeetriaidele tehti ka MP2 *single point* arvutused. Suurema tüvega potentsiaali kasutades saadi pikemad Ce-O sidemed, sest sisekihtide ja valentskihtide elektronide korrelatsioon on halvemini kirjeldatud kui väikese

tüvega potentsiaali korral. Sellest hoolimata on suurema tüvega potentsiaaliga võimalik saada oluliselt paremaid struktuure, kui lisada teine solvaatkiht. RSC28 tüvega tehtud arvutustes märgati, et koordinatsiooni arvu suurendamine kaheksalt üheksale suurendas ka sidemepikkusi. 8 veega kompleksis moodustasid veemolekulid omavahel kaheksa vesiniksidet, kuid 9 veega kompleks oli stabiliseeritud 12 H-sidemega. Võrdluses eksperimentaalsete lahuses mõõdetud sidemepikkustega (keskmine üle kõigi Ce-OH<sub>2</sub> sidemete), annab kõige parema kokkulangevuse TPSS funktsionaal, järgneb PW91 ja seejärel B3LYP. Vaadeldi ka reaktsiooni



(Ln=Ce) energieetikat lahuses ja kõigi funktsionaalidega osutus vee lisamine eksotermiliseks, olles kooskõlas eksperimentaalsete tulemustega. Solvatatsiooni arvestamiseks kasutati PCM mudelit. Tulemused kinnitasid veelkord, et saadavad parandused sõltuvad kasutatud augu mudelist ning muudavad reaktsiooni (1) vabaenergia positiivsemaks kui gaasifaasis, sest solvatatsioonenergia panus on summaarselt positiivne. Hüdratatsioonireaktsioone vaadeldi kahte moodi: lisades katioonile üksikuid veemolekule ja lisades veeklastri. Üksikute veemolekulide korral erines tulemus väga palju eksperimentaalsetest andmetest ja seda entroopialiikme ebakorrektsuse kirjeldamise tõttu. Klastri lisamise reaktsioonide hüdratatsiooni vabaenergia on negatiivsem (entroopialiikme tõttu) ning vee piire arvestades langeb kokku eksperimentaalsete tulemustega, aga seda ainult UA0 ja UAKS augumudelite korral. B3LYP funktsionaaliga prooviti ka teise koordinatsioonisfääri lisamist. Selgus, et kui esimeses kihis on 8 veemolekuli, siis teise seostub ainult 14 vett (alustati 16-ga, kuid kaks eraldusid) ning 9 veemolekulist koosneva esimese solvaatkihi korral on teises kihis ainult 12 vett. Teise hüdraatkihi lisamine muudab esimese kihi Ce-O sidemepikkused tahkes faasis mõõdetud eksperimentaalsetele väärtustele lähedasemaks. Elektroforeesi ja difusioonimõõtmiste tulemusel on leitud, et teises solvaatkihis on keskmiselt 12,8 veemolekuli 4,51 Å kaugusel katioonist. Arvutustest saadud kaugused on sellega võrreldavad. Erinevate funktsionaalide tulemusi võrreldi PCM mudeli raames, kõrvutades neid eksperimentaalsete väärtustega. Selgus, et kõige paremini töötasid SVWN5 ja B3LYP; PW91 ja TPSS andsid 2-3 kcal/mol võrra erinevad tulemused. Kahe solvaatkihiga kompleksidele tehti samuti PCM arvutused ja kõikidest PCMiga saadud tulemustest tehti kolm järeldust: (a) hüdratatsiooni vabaenergia ei ole sõltuvuses augu suurusel; (b) väiksema tüvega potentsiaaliga saadakse 20-30 kcal/mol negatiivsemad tulemused kui suure tüvega; (c) PCM augu mudelite sobivust tuleb iga süsteemi (suur või väike tüvi, üks või kaks hüdraatkihti) jaoks eraldi testida. [9]

Aurora E. Clark [10] võrdles La ja Lu veekomplekside peal erinevaid funktsionaale, suurt ja väikest RECPi ning baasifunktsioonide mõju geomeetriaale ja elektronstruktuurile. Lantanoididest valiti uurimiseks La ja Lu, kuna neil ei ole paardumata f-elektrone. Komplekside struktuurid optimeeriti SVWN5, SPW92, PBE, PW91, B88P86, B3LYP, PBE0 ja TPSS funktsionaalidega, kasutades lantanoidil Stuttgart-Dresden efektiivset tüvepotentsiaali koos vastava baasiga ja aug-cc-pVDZ baasi hapniku ning vesiniku aatomitel. Tähelepanu pöörati ka lantanoidse kontraktsiooni määramisele, sest seda on tihti kasutatud *ab initio* arvutuste usaldusväärsuse ja kvaliteedi hindamiseks. Selline lähenemine on aga problemaatiline, sest arvutuslikult olulised vead võivad välja taanduda. Lantanoidse kontraktsiooni määramiseks leiti Pyykko [24] eeskujul lantaani ja luteetsiumi isostruktuursete komplekside puhul Ln-X sidemepikkuste erinevus:

$$\Delta_{Ln} = r(\text{LaX}) - r(\text{LuX}) \quad (2)$$

Baasifunktsioonide mõju vaadeldi difuusseimate funktsioonide järjestikuse eemaldamise teel B3LYP funktsionaaliga ning jälgiti, kuidas see mõjutab komplekside elektroonset energiat, struktuuri ja võnkesagedusi. Erinevate baasifunktsioonide mõju ulatus loetletud parameetritele on erinev, viies lõpuks ebarealistlike tulemusteni, kuid huvitaval kombel jääb lantanoidne kontraktsioon sealjuures suhteliselt konstantseks. See on selge viide, et geomeetria kvaliteedi hindamiseks on lantanoidne kontraktsioon ebapiisav parameeter. Oktaakva kompleksi korral annab eksperimendile kõige lähedasemaid tulemusi sugugi mitte kõige suurem baas ja autor pakub välja, et B3LYP funktsionaali kasutamisega on seotud metodoloogilised vead. Arvutades  $\text{La}^{3+}$  ja  $\text{Lu}^{3+}$  katioonide elektrontihedused HF ja B3LYP meetoditega selgub, et La puhul on need väga sarnased, samas Lu korral oluliselt erinevad. Sellest võivad tuleneda vead  $\text{Lu}^{3+}$  kontraktsiooni leidmisel. Teise solvaatkihi lisamine võib kokkulangevust eksperimendiga parandada. Suure tüvepotentsiaali kasutamisega saadakse nii  $\text{Ln-OH}_2$  kui ka vesiniksidemed keskmiselt pikemad kui väikese tüve korral. See on oluline, sest näitab, et suur tüvepotentsiaal ei mõjuta ainult metall-doonor sidemeid vaid ka kaugemaid interaktsioone (samas paiknevad pikemate Ln-O sidemete korral ka vee molekulid üksteisest kaugemal). Funktsionaalide võrdlusest nähtus, et sarnaselt eelnevatele töödele ennustavad LSDA funktsionaalid (SVWN5, SPW92) liiga tugevat seostumist ja seega liiga lühikesi Ln-OH<sub>2</sub> sidemeid. Kõige parem kokkulangevus eksperimendiga on TPSS funktsionaalil, samas hübriidfunktsionaalid (B3LYP ja PBE0) annavad liiga pikad metall-hapnik sidemed. LSDA, TPSS ja B3LYP funktsionaalid ennustavad lantanoidseks kontraktsiooniks 0,21 Å, kuid GGA

ja PBE0 annavad väiksema väärtuse. See on veelkord tõestuseks, et  $\Delta_{Ln}$  ei ole adekvaatne mõõde arvutusmeetodite headuse hindamiseks. [10]

Kuta ja Clark [4] uurisid DFT meetodiga lantanoidide veekomplekside elektroonseid, termodünaamilisi ja struktuurseid omadusi, mida varem poldud käsitletud. Nad võtsid arvesse nii esimese kui teise solvatatsioonikihi ja võrdlesid tulemusi ka eksperimentaalsete andmetega. Arvutused tehti B3LYP ja TPSS funktsionaalidega.  $Ln^{3+}$  jaoks kasutati RSC28 tüvepotentsiaali koos vastava baasiga ning vesiniku ja süsiniku aatomite jaoks aug-cc-pVDZ baasi. Solvendiefektid võeti arvesse PCM mudelit kasutades nii, et gaasifaasis optimeeritud geomeetria tehti *single point* energiaarvutused. Optimeeritud geomeetriad saadi sarnased varem kirjanduses mainitud geomeetria te, kuid märgati, et üksikud sidemed on teistest pikemad ning pikenemine oli seda suurem, mida väiksem oli iooniraadius. Siiski keskmine  $Ln-OH_2$  sidemepikkus väheneb korrapäraselt nii 8 kui 9 veega kompleksides pikki lantanoidide seeriat. Eksperimendiga võrreldes on sidemed süstemaatiliselt pikemad, kui arvutatud klaster koosneb ainult ühest solvaatkihist. Teise kihi lisamisel muutuvad esimese kihi vesi-metall sidemed lühemaks ja seega eksperimentaalsetele väärtustele lähedasemaks. Autorid järeldavad, et arvutustes  $Ln-O$  sidemepikkuste ülehindamise peamiseks põhjuseks on teise solvaatkihi puudumine. Käsitletakse ka vesiniksidemete arvu ja pikkust. Kuna La-Gd 8 veega kompleksides on iga veemolekuli kohta üks vesinikside, siis järeldatakse, et solvaatkihis on ruumi laienemiseks ja see seletab kergemate elementide eelistust koordinatsiooniarvu 9 suhtes. Ühe solvaatkihi ioonide korral saab jälgida seaduspärasusi H-sidete moodustumises, nende küllastumises ja sidemete pikkuses ning selle abil selgitada kõrgemate koordinatsiooniarvude esinemist lahuses. Teise solvaatkihi lisamisel ei moodusta esimese kihi molekulid enam vesiniksidemeid omavahel, vaid pigem välimise kihi molekulidega. See on ka loogiline, sest kahe solvaatkihi vahel toimub polarisatsioon ja laengu ülekande. Arvutatud hüdratatsiooni vabaenergiad nii 8 kui 9 veega komplekside jaoks jäävad eksperimentaalsete väärtuste vea piiridesse. Teise solvaatkihi lisamine alandab hüdratatsiooni vabaenergia väärtusi, mistõttu need jäävad eksperimentaalsetest tulemustest väiksemaks. Kõrvutati ka vabaenergia muutusi reaktsiooni (1) jaoks, kus kasutati PCM meetodit solvendiefektide arvestamiseks. Kergemate lantanoidide jaoks on reaktsiooni B3LYP meetodiga arvutatud vabaenergia muut negatiivne, mis näitab eelistust koordinatsiooniarvu 9 suhtes. Seeria lõpupool on vabaenergia muudunud positiivsed ja seega on peamiseks vormiks 8 veega kompleks. MP2-ga saadud vabaenergiad olid umbes 4,5 kcal/mol madalamad võrreldes B3LYP tulemustega. Elektrostaatiline analüüs kinnitab, et  $Ln-OH_2$  interaktsioon on ioonilise

iseloomuga ning vesi stabiliseerib oluliselt metalli-iooni +3 laengut elektronide osalise ülekandega ja see efekt levib läbi solvaatkihtide.

Ciupka et al [15] uurisid lantanoidide hüdratatsiooni DFT ja MP2 meetoditega. Kasutati suure tüvega pseudopotentsiaali metallidel ja aug-cc-pV(D/T)Z baasifunktsiooni kergematel aatomitel, solvatatsiooni arvestamiseks ekspluateeriti COSMO mudelit. DFT funktsionaalidest kasutati BP86 ja B3LYP-i. Optimeeriti komplekside  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 7, 8, 9$ ) ja  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{3+}$  ( $n = 8, 9$ ) struktuurid. Hüdratatsioonienergia saamiseks tehti COSMOga *single point* arvutused. Koordinatsiooni arvu määramiseks arvutati reaktsiooni



jaoks Gibbsi vabaenergia  $\Delta G_{\text{trans}}$ , et määrata, kumb vorm on eelistatud. Koordinatsiooni arvu 7 jaoks leiti kõige stabiilsemaks geomeetriaks trigonaalne prisma ühe ekvatoriaalse veemolekuliga, 8 puhul ruutantiprisma kuju ja 9 korral trigonaalne prisma kolme ekvatoriaalse veega. Üldine tähelepanek on, et struktuuriparameetrid muutuvad sama hüdratatsiooni arvu piires monotoonselt koos tuumalaenguga. Kõigil juhtudel oli lantanoidne kontraktsioon ca 20 pm. Mullikeni ja NPA laengute analüüsis leidis kinnitust, et vesi-metall interaktsioon on elektrostaatiline iseloomuga, aga kovalentse seostumise osakaalu muutust piki seeriat ei täheldatud. Kui kovalentne seostumine esineb, siis 5d, mitte 4f orbitaalide kaudu ning sellest tulenevalt on õigustatud suure tüvega (4f tüve sees) pseudopotentsiaalide kasutamine. DFT meetodid hindavad süstemaatiliselt Ln-O sidemepikkusi üle, samas sidemete lühenemise trend tuleb hästi välja. Sidemepikkuste ülehindamise üheks põhjuseks on solvendiefektidega mitte arvestamine. Teise solvaatkihi lähendusena uuriti komplekse, kus üks veemolekul on seotud kahe esimese kihi veega. Keskmise Ln-O sidemepikkus vähenes sõltuvalt funktsionaalist ja veemolekulide arvust kuni 0,7 pm. Lühenemine on põhjustatud nende kahe veemolekuli lähenemisest tsentraalaatomile, mille külge on teise kihi vesi seondunud. Lantanoidse kontraktsiooni väärtus jääb samasse piirkonda kui ühe solvaatkihi puhul. MP2 teooria annab lühemad Ln-O sidemed ja need lühenevad veelgi teise kihi veemolekuli lisamisel sarnaselt DFT arvutustele. Seega on teise hüdratatsiooni kihi lisamine vajalik täpsete struktuuride saamiseks. Sellega seoses muutuvad aga struktuurid palju keerulisemaks ning kerkib konformatsioonide probleem, mistõttu on globaalse miinimumi leidmine raskendatud. Lihtsam on solvendiefektide arvestamiseks kasutada üht solvaatkihti ja polariseeritava kontiinumi mudelit. Koordinatsiooni arvu määramiseks vaadeldi veemolekuli liikumist teisest kihist esimesse (reaktsioon 3).  $\Delta G_{\text{trans}}$  suureneb mõlema arvutusmeetodi järgi



ühtlaselt tuumalaengu kasvuga. BP86 funktsionaali korral on  $n=8$  reaktsiooni Gibbsi vabaenergia negatiivne kõigi metallikatioonide jaoks peale Yb ja Lu. Kui  $n=9$ , on reaktsiooni (3) vabaenergia alati positiivne ja näitab seega, et eelistatud koordinatsiooniarv on 8 (Yb ja Lu 7). Liiga väikese hüdratatsiooniarvu ennustamise põhjuseks võib olla veemolekulide vahelise tõukumise ülehindamine kasutatud DFT meetoditega. Teisteks võimalikeks seletusteks võivad olla dispersiooni ebatäpne kirjeldamine või vesiniksidemete tugevuse ülehindamine. MP2 arvutused viitavad aga, et kuni samaariumini on koordinatsiooniarv 8 ja alates euroopiumist 9. See tulemus läheb hästi kokku eksperimentaalsete andmetega. Kuna euroopiumi lähedastel elementidel on väikesed  $\Delta G_{\text{trans}}$  väärtused, siis eeldatakse, et esinevad mõlemad koordinatsiooniarvud. Hüdratatsiooni Gibbsi vabaenergiad olid eksperimentaalsetele tulemustele väga lähedased (erinevused kuni 1,3%). [15]

Xi et al [17] uurisid lähemalt AmIII ja EuIII komplekse vee ja nitraatioonidega. Tuumajäätmete käitlemisel ja komponentide eraldamisel on tavaliseks keskkonnaks vesilahus ja anioonideks nitraatioonid. Kuna mõned aspektid selliste komplekside juures on veel ebaselged, siis püüti tihedusfunktsionaali teooria abil jõuda nende parema mõistmiseni. Hüdrateeritud nitraatkomplekside tundmine on oluline aktinoidide ja lantanoidide eraldamise jaoks efektiivsete uute ligandide väljatöötamiseks. Arvutusteks kasutati B3LYP funktsionaali koos Stuttgarti efektiivse tüvepotentsiaaliga (tüvi koosneb vastavalt elektronkihtidest 1-4 ja 1-5 Eu ja Am korral) ja vastava baasiga Am ja Eu aatomitel. Kergematel aatomitel kasutati 6-31G\* baasi. Madalaima energiaga olekuks võeti isoleeritud metalli-ioonide ja nitraatkomplekside puhul septetne spinnolek. Veekomplekside geomeetriae leidmisel kasutati nii B3LYP kui BP86 funktsionaale ning leiti, et erinevused nendega saadud tulemuste vahel on väga väikesed – Ln–O sidemepikkuste erinevus oli kuni 1,8 pm. Lisaks võrreldi 4 erinevat baasi ning selgus, et 6-31G\* on piisavalt hea ja diffuussete või polarisatsioonifunktsioonide lisamine ei paranda oluliselt tulemusi. Metall-hapnik sidemed on eksperimentaalsetest väärtustest pikemad, kuid see langeb kokku varasemate töödega, kus on samuti näidatud, et DFT ülehindab sidemepikkusi taolistes kompleksides. Metall-vesi sidemed on pikemad kui metall-nitraatioon sidemed elektrostaatilise interaktsiooni tõttu. Vaadeldi ka oktaakva kompleksi üleminekut nonaakva kompleksiks. Arvutuste järgi on see reaktsioon Gibbsi vabaenergia järgi gaasifaasis eksotermiline, kuid vesilahuses muutub endotermiliseks, seega on lahuses eelistatud koordinatsiooniarv 8. Nitraatioonid seostuvad esimesse kooordinatsioonisfääri, kuid nende arv ja dentaatsus võib olla erinev. Optimeeriti komplekside struktuurid, kus oli 1-3 nitraatiooni, kusjuures nitraatioonid olid mono- või

bidentaatsed. Maksimaalne koordinatsiooniarv (üldjuhul 9) saavutati veemolekulide lisamisega. Sidemepikkuste võrdlusest selgus, et monodentaatse koordinatsiooni korral on M-ONO<sub>2</sub> sidemed lühemad kui bidentaatse puhul, samas on bidentaatne koordinatsioon energeetiliselt soodsam. Veefaasis oli monodentaatne seostumine endotermiline ning kompleks eelistab eraldada ühe või mitu veemolekuli ning seostuda nitraatiooniga kahe hapniku kaudu. Lisaks solvendiefektidele uuriti ka teise solvaatkihti ühe veemolekuli lisamise mõju. Selgus, et nii esimese kihi M-OH<sub>2</sub> kui ka M-ONO<sub>2</sub> sidemed enamasti pikenevad ühe veemolekuli lisamisel.

Roca-Sabio et al. [7] eesmärgiks oli kõrvutada erinevaid funktsionaale kõigist eelpoolmainitud neljast klassist, et selgitada välja need, mis kõige paremini reprodutseerivad Ln<sup>3+</sup> komplekside geomeetriaid vesilahuses. Selleks hindasid nad 15 levinuma funktsionaali võimekust geomeetria arutamisel 15 lantanoidi sisaldava mudelsüsteemi peal. Lantanoidideks olid Eu, Gd ja Tb. Geomeetria optimeerimised viisid ühenditeni koordinatsiooniarvuga kaheksa. Usaldusväärsete eksperimentaalsete andmete puudumisel on ainuke võimalus funktsionaalide ja baasifunktsioonide headuse hindamiseks võrrelda neid kõrgetasemeliste *ab initio* meetoditega. Tulenevalt antud töös käsitletud süsteemide suurusest võeti aluseks MP2 arvutused. Funktsionaalide võrdlemisel kasutati arvutustes suurt tüvepotentsiaali koos vastava baasiga ja ligandide aatomitel 6-31G(d) baasi. Hiljem hinnati ka erinevate baasifunktsioonidega saadud tulemusi, samuti prooviti väikese tüvega RECP-i. Väikest tüvepotentsiaali testiti Gd mudelsüsteemide peal, kusjuures madalaima energiaga olekuks võeti kõige kõrgem spinnolek (oktuplet, 4f<sup>7</sup>). Põhiliseks võrdlusaspektiks olid sidemepikkused doonoraatomite ja metalli-iooni vahel, sest sidemetevahelised nurgad ei sõltunud oluliselt meetodi valikust (erinevused alla 2°). LSDA funktsionaalidega (SVWN, SPL) saadi MP2 arvutustest kõige rohkem lahknevad tulemused, sealjuures olid sidemed lühemad. Ka varasemalt on näidatud, et LSDA ennustab liiga tugevaid sidemeid. GGA funktsionaalide (BLYP, G96LYP, mPWLYP) korral oli märgata juba olulist tulemuste paranemist, aga need andsid vastupidi pikemad sidemed kui MP2. Hübriid-GGA funktsionaalide (BH&HLYP, B3PW91, B3LYP) kasutamine parandab veelgi kokkulangevust MP2-ga, kuigi B3LYP-i puhul on erinevused suuremad kui ülejäänud kahe hübriidse funktsionaaliga, nagu on märgatud ka varasemates töödes. Samas Ln-N sidemed on siiski märkimisväärselt pikemad kui MP2 arvutustes. Parim kokkulangevus DFT ja MP2 vahel saavutatakse meta-GGA (BB95, mPWB95, TPSS) ja hübriidmeta-GGA (TPSSh, M06) funktsionaalidega, mis annavad sarnase kvaliteediga tulemusi MP2 suhtes.

Baasifunktsioonide võrdlusest selgus, et topelt- $\zeta$  (6-31G(d), cc-pVDZ) ja *triple*- $\zeta$  (6-311G(d), 6-311G(d,p), cc-pVTZ) baasifunktsioonid ennustavad väga sarnaseid sidemepikkusi metalli koordinatsioonisfääris, sealjuures on sidemed pikemad baaside korral, kus polarisatsioonifunktsioone pole lisatud (STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-311G). Polarisatsioonifunktsioonidega baasid tagavad mõistliku täpsuse ja arvutusaja suhte. Sarnaselt mitmetele eelnevatele uurimustele leiti ka selles töös, et väikese tüvepotentsiaaliga saab lühemad metall-doonor sidemed kui suure tüvepotentsiaaliga. Autorid leiavad aga, et sidemete lühenemine on võrdlemisi väike nende uuritud ühendite jaoks, samas arvutusaja kasv on rohkem kui 10-kordne, ning seetõttu on õigustatud suure tüvega RECP-i kasutamine. Solvendiefektide mõju geomeetriaale uuriti PCM mudeliga. Tulemustest võis näha, et mõju Eu-O sidemetele oli suhteliselt väike, kuid Eu-N sidemed pikenesid oluliselt solvendi lisamisel. Põhjuseks võib olla üpris lame potentsiaalse energia pind. See näitab veelkord, et struktuuride täpsemaks kirjeldamiseks vesilahuses on oluline arvestada solvendiefektidega. Kokkuvõttes toovad autorid muuhulgas välja, et LSDA ja GGA funktsionaale ei tohiks kasutada täpsete  $\text{Ln}^{3+}$  komplekside geomeetriaale saamiseks.

### 3 Metoodika

Arvutuste läbiviimiseks kasutati programmpaketti ORCA. [25]  $\text{Ln}^{3+}$  akvakomplekside arvutamisel kasutati metalli aatomitel kahte tüüpi väikese tüvega relativistlikku efektiivset tüvepotentsiaali: SD(28,MWB)-SEG [La, Lu: 26, 27; Ce-Yb: 27, 28] või ECP(def-TZVP) [La: 29, 30; Ce-Yb: 28; Lu: 26, 27, 31]. SD(28,MWB)-SEG rakendamisel oli samal ajal vesiniku ja hapniku baasiks cc-pVDZ [32]. Et edaspidi oleks baasifunktsioone lihtsam eristada, nimetame selle kombinatsiooni DZ baasiks. ECP(def-TZVP) rakendamisel oli kergematel aatomitel TZVP [33] baas ja selle kombinatsiooni lühendina kasutatakse edaspidi TZ.

DZ baasiga optimeeriti geomeetriad BP [34, 35] funktsionaaliga nii arvestades dispersiooniparandust D3 [36] kui ilma selleta. Sagedusarvutustega kontrolliti, et saadud geomeetriad vastaksid miinimumile (pole imaginaarseid sagedusi) ning saadud võnkesagedusi kasutati nullvõnkeenergiate kui ka normaalingimustele vastavate entalpiate leidmiseks. B3LYP ja TPSS funktsionaalidega (dispersiooniparandusega ja ilma) ning MP2 meetodiga viidi läbi ainult *single point* arvutused.

TZ baasi kasutades optimeeriti geomeetriad erinevate funktsionaalidega (BP, B3LYP [37, 38], PBE [39], PBE0 [39], TPSS [40], TPSSh [40]) ja MP2 meetodiga. BP ja B3LYPiga tehti arvutused nii dispersiooniparandusega D3 kui ilma. Sagedusarvutustega kontrolliti, et BP funktsionaaliga saadud geomeetriad vastaksid miinimumile (pole imaginaarseid sagedusi) ning saadud võnkesagedusi kasutati nullvõnkeenergiate kui ka normaalingimustele vastavate entalpiate leidmiseks. BP funktsionaaliga saadud entalpiaparandusi on kasutatud ülejäänud funktsionaalidega entalpiate leidmiseks, sest nendega sagedusarvutusi ei tehtud.

MP2 arvutuste korral mõlema baasiga kaasati korrelatsioonienergia arvutustesse kõik kvantmehhaaniliselt käsitletud elektronid (kasutati võtmesõna NoFrozenCore).

Ülaltoodud funktsionaalide liigituse alusel kuuluvad BP ja PBE GGA klassi, meta-GGA klassis on TPSS, hübriidseid funktsionaale esindavad B3LYP ja PBE0 ning TPSSh on hübriidmeta-GGA klassi esindaja.

Kõikide lantanoidide, välja arvatud Gd, puhul arvutati ainult kõrge spinniga komplekse, sest need olid kõige stabiilsemad. Gadoliiniumi korral on üldiselt kasutatud multiplitsust 6, kuigi maksimaalne on 8, kuna meie arvutuste järgi annavad kõik kasutatud DFT meetodid

multipletsuse 8 korral liiga suured hüdratatsioonienegiad võrreldes MP2 tulemustega. Kõrgeima spinniga kompleksides on Ln-O sidemed oluliselt pikemad kui multipletsusega 6 kompleksides ja seetõttu ei lange kokku lantanoidse kontraktsiooniga. Antud põhjustel on edaspidi graafikutel ja tabelites Gd puhul kasutatud multipletsust 6.

Geomeetria visualiseerimiseks kasutati programmi Chemcraft [41].

Vesiniksidemete vaatlemise aluseks võeti definitsioon, mille järgi on vesinikside negatiivse osalaenguga elektronegatiivse aatomi ja positiivse osalaenguga vesiniku aatomi vaheline (mittekovalentne) interaktsioon.

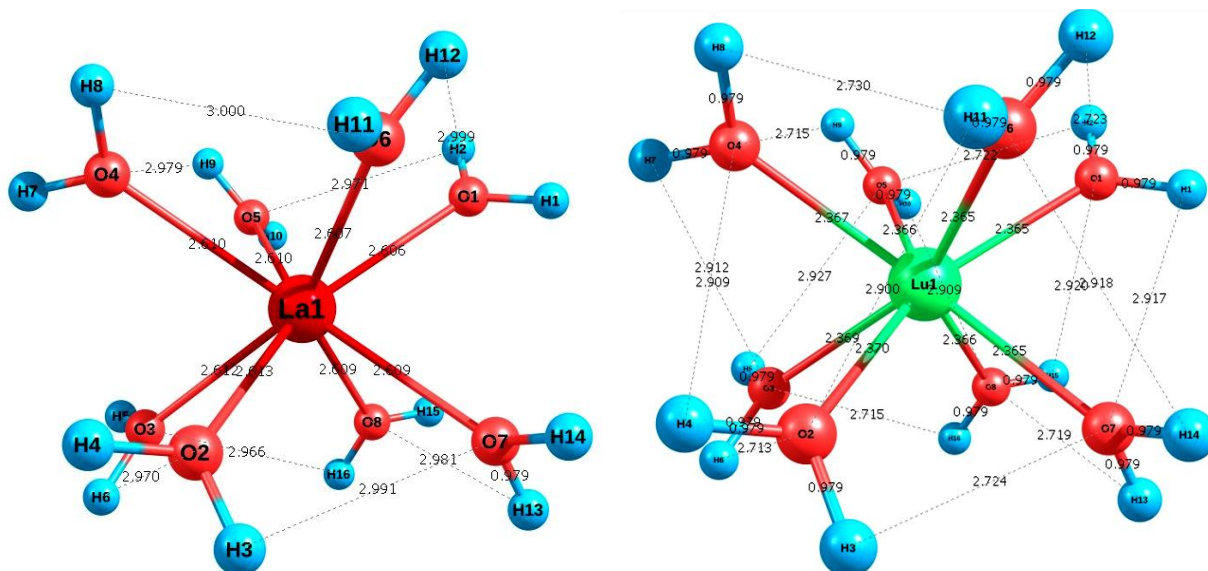
## 4 Tulemused ja arutelu

### 4.1 Veekomplekside struktuur ja vesiniksidemed

#### 4.1.1 8 veemolekuliga kompleksid

Kompleksid koordinaatsiooni arvuga 8 on kõik ruutantiprisma geomeetriaga olenemata arvutusmeetodist. See langeb hästi kokku publitseeritud uurimustega.

8 veemolekuliga kompleksides moodustuvad vesiniksidemed sama põhja peal kõrvuti asetsevate veemolekulide vahel ning mööda tahkude servi vastaspõhja peal olevate molekulidega (Joonis 4). Veemolekulid moodustavad omavahel 16 vesiniksidet (veemolekul interakteerub nelja lähima naaberligandiga, Lu Joonis 4). Seega on kompleks vesiniksidemete poolest küllastunud Kuta et al. [4] vaatlesid samuti akvakompleksides vesiniksidemeid ning võtsid H-sideme maksimaalseks pikkuseks 3 Å. Nad nägid, et seeria alguses on iga veemolekuli kohta 1 vesinikside ja seega on esimeses hüdraatkihis on veel ruumi lisaligandile ning see seletab kõrgema koordinaatsiooni arvu eelistamist kergemate lantanoidide korral. Nende eeskujul järgides jõuaks käesolevate tulemustega samale järeldusele. Samas põhjendasid nad vesiniksideme pikkuse valikut sellega, et pikemate vahemaade korral ei olnud vesiniksidemele vastavat orientatsiooni. Seda aga praeguse uurimise põhjal öelda ei saa, veemolekulide orientatsioon oli selgelt vesiniksidemetele vastav ka pikemate vahemaade korral.

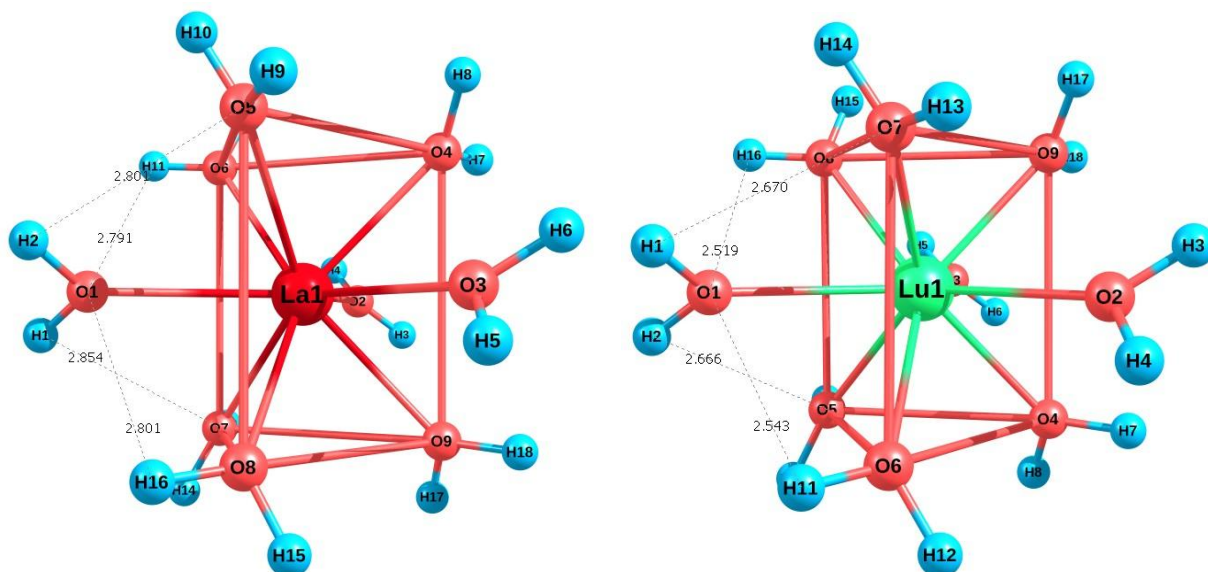


Joonis 4: La ja Lu komplekside ruutantiprisma struktuur koordinaatsiooni arvu 8 korral. Punktiirjoontega on näidatud vesiniksidemed koos pikkustega. Antud struktuurid on saadud BP/TZ meetodiga.

#### 4.1.2 9 veemolekuliga kompleksid

Kompleksid koordinaatsiooni arvuga 9 on olenemata arvutusmeetodist enamasti trigonaalse prisma kujuga, mille igal tahul asub samuti üks ligand (nn ekvatoriaalsed ligandid). Ekvatoriaalsete hapnike vahelised nurgad on  $120 \pm 1^\circ$ , mille järgi on struktuuri hea tuvastada, sest teised O-Ln-O nurgad on oluliselt erinevamad. Üldiselt on Ln sidemed ekvatoriaalsete hapnikega pikemad kui prisma nurkades asuvate (prismaatiliste) hapnikega, kuid võib esineda ka vastupidiseid näiteid (Tb kõigi meetodite korral v.a. MP2, kusjuures kõige pikemate sidemetega veemolekulid jäävad samale prisma põhjale; Dy ainult BP/DZ meetodiga). Ekvatoriaalsete hapnike ja metalli-ioonide vaheliste sidemepikkuste erinevus võrreldes teiste hapnikega suureneb mööda lantanoidide seeriat (välja arvatud Tb). La puhul on erinevus väga väike, jäädes alla  $0,01 \text{ \AA}$ , kuid ulatudes seeria lõpupool peaaegu  $0,1 \text{ \AA}$ -ni. Samasugune trend ilmneb ka eksperimentaalsete andmete korral kristallstruktuuri kohta. [42] Mitmel puhul oli märgata, et ühel pool ekvaatorit on veemolekulid keskmiselt veidi kaugemal kui teisel pool, aga erinevus sidemepikkustes on nii väike ( $0,001\text{--}0,003 \text{ \AA}$ ), et selle põhjal ei oleks õige järeldusi teha.

Vesiniksidemed tekivad ekvatoriaalsete veemolekulide ja prisma nurkades asuvate molekulide vahel ning prisma põhjal olevate veemolekulide vahel. Iga ekvatoriaalne vesi moodustab 4 vesiniksidet oma lähimates prisma nurkades asuvate veemolekulidega (Joonis 5). Iga prisma nurgas olev veemolekul moodustab ühe vesiniksideme ekvatoriaalse veemolekuliga ja kaks sidet teiste sama põhja peal asuvate veemolekulidega. Seega on kompleksis 18 vesiniksidet ning kompleks on nende poolest küllastunud. Vesiniksidemete arv ei olene tsentraalaatomist, kuid nende pikkus väheneb koos metalliaatomi raadiuse vähenemisega.



Joonis 5: La ja Lu kompleksi trigonaalse prisma struktuur koordinaatsiooni arvu 9 korral. Punktiirjoontega on näidatud vesiniksidemed koos pikkustega ühe ekvatoriaalse veemolekuli näitel. Antud struktuurid on saadud BP/DZ meetodiga. Prismaatilised hapnikud on omavahel ühendatud näitamaks geometria vastavust trigonaalsele prismale.

#### 4.1.3 O-H sidemepikkused

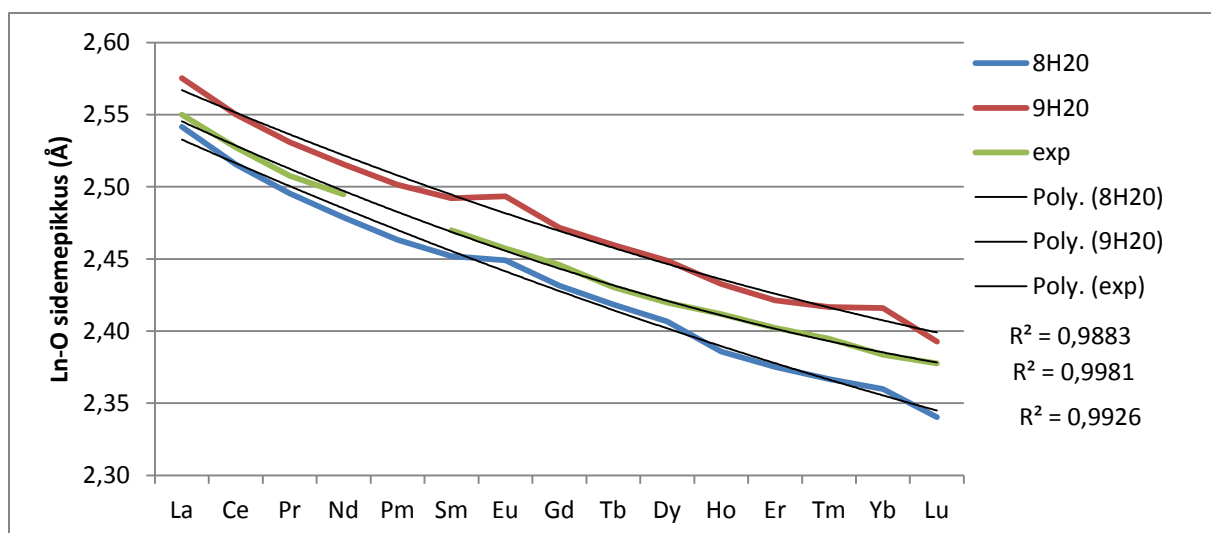
Kõikide meetoditega on O-H sidemed vabas veemolekulis lühemad kui komplekseerunud vees. Erinevus on olenevalt meetodist 0,004-0,01 Å. Ka varem on märgatud, et vabas veemolekulis on O-H sidemed lühemad. [16] 8 ligandiga kompleksides on O-H sidemed ca 0,002 Å pikemad kui 9 veega kompleksides sama meetodiga.

#### 4.1.4 Ln-OH<sub>2</sub> sidemepikkused

Lantanoidse kontraktsiooni tõttu lühenevad Ln-O sidemed pikki lantanoidide seeriat nii koordinaatsiooni arvu 8 kui 9 korral ja see muutus vastab kooskõlas kirjanduse andmetega [3, 23] ruutfunktsioonile (Joonis 6). Joonisel on toodud võrdluseks ka eksperimentaalsed sidemepikkused, kuid nende suhtes järelduste tegemisega tuleb olla ettevaatlik. Eksperimentaalsed väärtused on tihti mõõdetud tahkes faasis, samas arvutused on läbi viidud gaasi faasis. Lisaks sõltuvad reaalsed sidemepikkused vastasioonidest ja lahuse korral ka kontsentratsioonist, kuid arvutuslikult neid muutujaid ei arvestata.

8 veemolekuliga kompleksides on Ln-O sidemed lühemad kui 9 veega kompleksides. Seda põhjustab ligandidevaheline suurem tõukumine rohkemate veemolekulide korral.





Joonis 6: Keskmise Ln-O sidemepikkused 8 ja 9 veega kompleksides BP-D3/DZ meetodiga. Eksperimentaalsed väärtused on 9 veega komplekside kohta tahkes faasis. [42] Igale seeriale on lisatud ka sellele vastava korrelatsioonikordaja  $R^2$  väärtus.

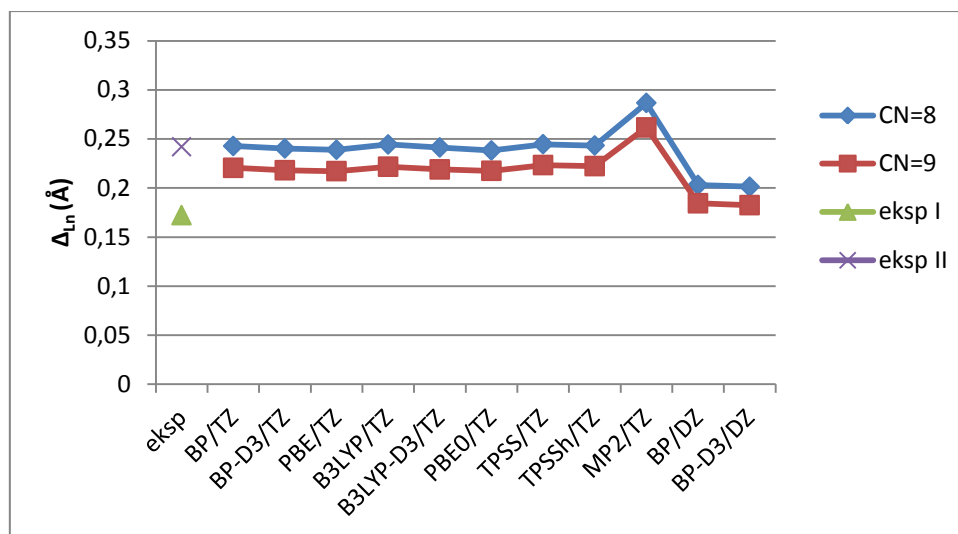
#### 4.1.5 Lantanoidne kontraktsioon

Lantanoidse kontraktsiooni  $\Delta_{Ln}$  väärtused on arvutatud valemi (2) järgi.  $\Delta_{Ln}$  väärtused on erinevate meetodite lõikes väga sarnased (Joonis 7). Erinevusi põhjustavad TZ baasiga saadud La-O sidemed, mis on järgnevate elementidega võrreldes palju pikemad. Selle tõttu on MP2 lantanoidse kontraktsiooni väärtus suurem kui DFT funktsionaalidega, sest üldiselt ennustab MP2 lühemaid Ln-O sidemeid. DZ baasiga arvutatud lantanoidne kontraktsioon on jällegi väiksem, sest seal La ei eristu teistest märgatavalt.

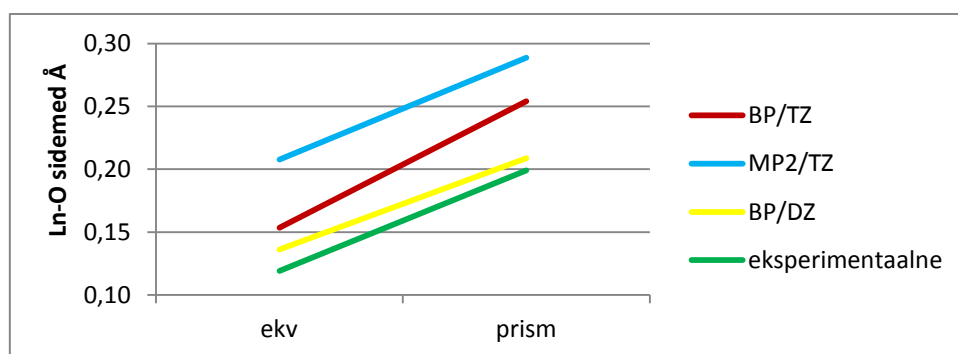
8 veemolekuliga kompleksides on lantanoidne kontraktsioon suurem kui 9 veemolekuliga kompleksides (Joonis 7). Põhjuseks on see, et kompleksides koordineerimisarvuga 9 on lantanoidse kontraktsiooni mõju ulatus ekvatoriaalsetele ja prismat moodustavatele Ln-O sidemetele erinev (Joonis 8). Joonis 8 põhjal on kõige parem kokkulangevus on eksperimendiga DZ/BP meetodil. Kirjanduses on hinnatud, et prismaatiliste sidemete kontraktsioon on 2 korda suurem kui ekvatoriaalsete sidemete lühenemine. [43] Nii eksperimentaalsete andmete kui DZ/BP ja TZ/BP meetodite korral on erinevus vahemikus 1,5-1,7 korda.

Keskliste sidemepikkuste korral on lantanoidne kontraktsioon ühtlane ja selgelt jälgitav. Üksikute sidemete vaatlemisel ei pruugi muutus aga nii sujuvalt ruutfunktsioonile vastata. Iooni suuruse muutus võib mõjuda mõnele sidemele rohkem kui teisele. Kõikide Ln-O sidemete keskmistamisel taanduvad need kõikumised välja ja kontraktsioon on kokkuvõttes

ühtlane. Sellist efekti on täheldatud ka erinevat tüüpi sidemeid eksperimentaalselt vaadeldes. [23]



Joonis 7: Lantanoidse kontraktsiooni  $\Delta_{Ln}$  väärtus erinevate arvutusmeetoditega nii koordinatsiooni arvu 8 kui 9 jaoks. Võrdluseks on toodud eksperimentaalsed (eksp) väärtused. Eksp I on võetud artiklist [42] ja seal on nii La kui Lu koordinatsiooni arv 9. Eksp II on artiklitest [44] ja [45] ning La koordinatsiooni arv on seal leitud 9,13, samas Lu jaoks on 7,97.



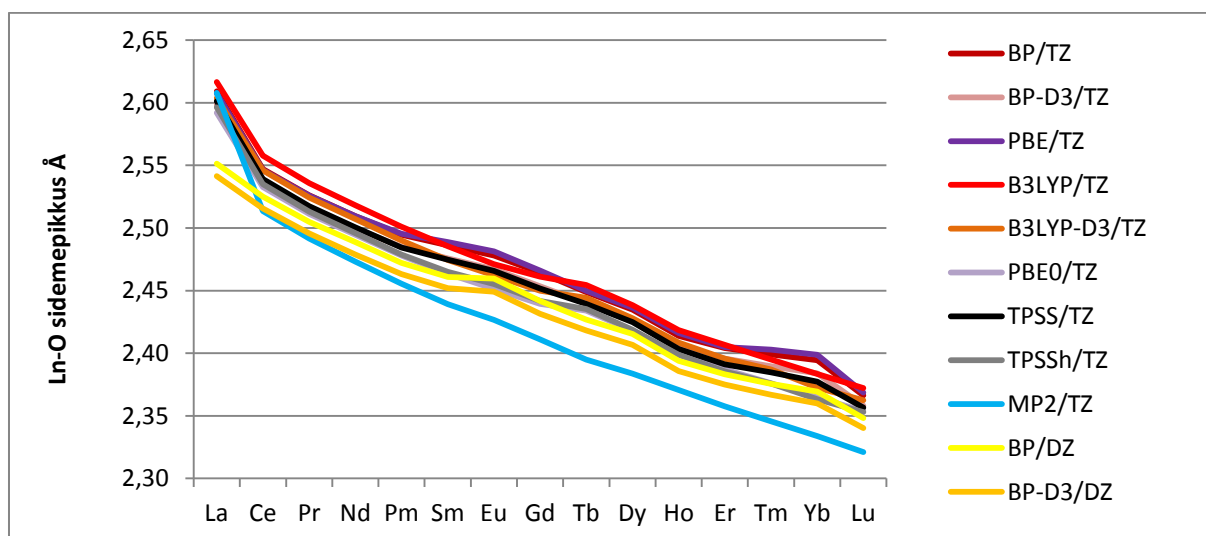
Joonis 8: Lantanoidne kontraktsioon ekvatoriaalsetele (ekv) ja prismaatilistele (prism) Ln-O sidemetele erinevate meetoditega. Eksperimentaalsed väärtused on viitest [42].

#### 4.1.6 Arvutusmeetodite võrdlus geomeetria alusel

Komplekside geomeetriaid vaadates ei märka erinevate meetoditega saadud tulemuste vahel suuri erinevusi. Kõik meetodid andsid võrdselt hästi ruutantiprisma ja trigonaalse prisma kujuga struktuure. Ainus silmatorkav kompleks on  $[Tb(H_2O)_9]^{3+}$ , mille puhul MP2 arvutuste järgi (erinevalt DFT arvutustest) ei olnud ekvatoriaalsed veemolekulid prismaatilistega võrreldes lähemal, vaid sidemete pikkuste erinevus langes hästi kokku üldise trendiga, mille kohaselt on Ln sidemed ekvatoriaalsete hapnikega pikemad kui ülejäänud hapnikega.

Küll aga saab hästi võrrelda erinevate meetoditega saadud sidemepikkusi. Tabel 1 on toodud keskmiste Ln-O sidemepikkuste võrdlus ruutantiprisma struktuuriga kompleksides, sest nende puhul on kompleksi piires sidemepikkuste variatiivsus väiksem kui 9 veemolekuliga kompleksides, kuid üldised trendid meetodite võrdluses jäävad kehtima. Tihedusfunktsionaali teooria meetodite kasutamisel annab DZ baas TZ-ga võrreldes tunduvalt lühemad Ln-O sidemed. Kõige lühemaid Ln-O sidemeid (v.a. La-O) ennustab MP2/TZ meetod. Kõige pikemad sidemed on üldiselt B3LYP funktsionaaliga, kuid Sm, Gd, Eu, Tm ja Yb komplekside korral PBE ja BP funktsionaalidega nii 8 kui 9 veega. Ka varasemalt on leitud, et GGA funktsionaalid ja B3LYP ennustavad teistest pikemaid Ln-O sidemeid. [7] BP ja B3LYP funktsionaalide korral muutuvad D3 dispersiooniparanduse lisamisel sidemepikkused ca 0,01 Å võrra lühemaks.

TZ baasiga tulemuste korral hakkab silma erinevus La-O ja Ce-O sidemepikkuste vahel, mis põhjustab graafikul suhteliselt järsu väljalöögi (Joonis 9). Teise tüvepotentsiaali ja baasi korral seda ei ole. Põhjuseks võiks olla see, et TZVP korral koosneb La tüvi 46 elektronist, kuid kõigil järgnevatel lantanoididel 28 elektronist. Ka varem on näidatud, et suure tüvega efektiivsed potentsiaalid annavad pikemaid sidemeid doonoraatomitega. [9, 10]



Joonis 9: Keskmise Ln-O sidemepikkuse sõltuvus arvutusmeetodist  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  komplekside korral.

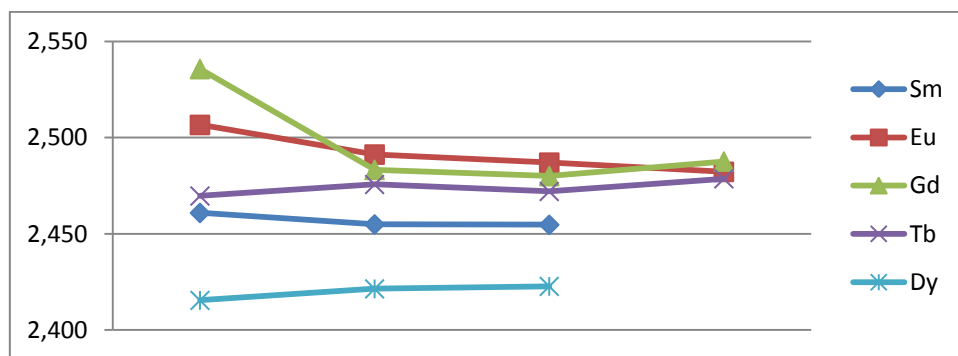
Funktsionaalide võrdlusest MP2 tulemuste suhtes selgub, et kõige lähedasemad tulemused saab PBE0 ja TPSSh funktsionaalidega, kusjuures nende kahe tulemused on ka omavahel võrreldes väga sarnased (erinevused  $<0,004\text{Å}$ ). TPSS funktsionaaliga saab natuke pikemad sidemed ning kõige halvem kokkulangevus MP2ga on GGA funktsionaalidel ja B3LYPil.

#### 4.1.7 Multiplitsuse mõju struktuurile

Multiplitsust arvutatakse valemiga  $[(\text{paardumata elektronide arv})+1]$  ja see iseloomustab elektronikihi konfiguratsiooni.

Multiplitsuse mõju struktuurile vaadeldi BP/DZ meetodiga arvutatud komplekside korral mõlema koordinatsiooniarvuga. Metallidest valiti seeria keskelt elemendid, mille 3+ laenguga kationidel on kõige rohkem võimalikke multiplitsuseid: Sm (2, 4, 6), Eu (1, 3, 5, 7), Gd (2, 4, 6, 8), Tb (1, 3, 5, 7) ja Dy (2, 4, 6).

Joonis 10 on näha, et multiplitsusel on kõige suurem mõju Gd-le. Kui Gd kõik 7 f-elektroni on paardumata, siis Ln-O sidemed on oluliselt pikemad kui väiksema multiplitsuse korral. Sidemepikkuste erinevus on nii suur, et kõrgeima spinnolekuga kompleksid põhjustavad lantanoidse kontraktsiooni graafikul tugeva väljalöögi. Seetõttu on eelpool läbivalt kasutatud Gd puhul multiplitsust 6. Elementidel, mis paiknevad lantanoidide seerias enne Gd (Eu ja Sm), põhjustab kõrgem multiplitsus Ln-O sidemete pikenemist. Elementidel pärast Gd (Tb ja Dy) on efekt vastupidine ja kõrgeima spinniga kompleksis on sidemed kõige lühemad. Multiplitsuse mõju Ln-O sidemepikkustele on üllatav ning võib viidata sellele, et 4f orbitaalid ikkagi osalevad sidemete moodustamises. Joonisel on küll ainult kompleksid koordinatsiooniarvuga 8, kuid seaduspärasused kehtivad samuti ka 9 veega kompleksides.



Joonis 10: Multiplitsuse mõju keskmisele Ln-O sidemepikkusele Sm-Dy korral 8 veemolekuliga kompleksides. Multiplitsused on graafikul esitatud vasakult paremale kahanevalt, s.t. iga elemendi kõige kõrgemale multiplitsusele vastab vasakpoolseim punkt.

Tabel 1: Keskmised Ln-O sidemepikkused (Å) erinevate funktsionaalide korral kompleksides koordinatsiooniavuga 8.

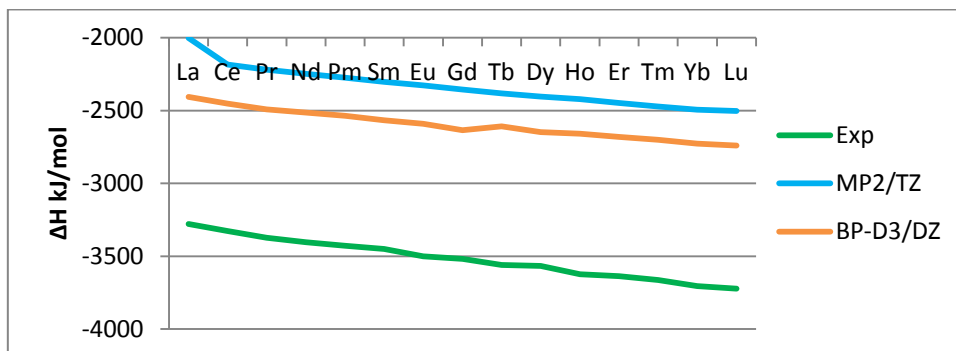
	BP/TZ	BP-D3/TZ	PBE/TZ	B3LYP/TZ	B3LYP-D3/TZ	PBE0/TZ	TPSS/TZ	TPSSH/TZ	MP2/TZ	BP/DZ	BP-D3/DZ
La	2,609	2,598	2,608	2,617	2,604	2,592	2,601	2,596	2,608	2,551	2,542
Ce	2,547	2,537	2,546	2,558	2,546	2,533	2,539	2,535	2,514	2,525	2,516
Pr	2,526	2,516	2,526	2,536	2,524	2,511	2,517	2,513	2,492	2,505	2,496
Nd	2,509	2,500	2,510	2,518	2,507	2,495	2,501	2,496	2,473	2,489	2,479
Pm	2,495	2,485	2,495	2,501	2,490	2,478	2,484	2,479	2,456	2,472	2,463
Sm	2,486	2,476	2,489	2,485	2,474	2,463	2,475	2,465	2,439	2,461	2,452
Eu	2,478	2,467	2,481	2,471	2,462	2,451	2,466	2,455	2,427	2,460	2,449
Gd	2,464	2,454	2,466	2,461	2,450	2,439	2,452	2,442	2,411	2,442	2,432
Tb	2,449	2,440	2,450	2,455	2,444	2,434	2,439	2,435	2,395	2,427	2,418
Dy	2,435	2,427	2,436	2,438	2,428	2,418	2,425	2,419	2,384	2,415	2,407
Ho	2,414	2,405	2,416	2,419	2,408	2,399	2,403	2,399	2,371	2,394	2,386
Er	2,404	2,396	2,405	2,407	2,396	2,387	2,391	2,386	2,358	2,383	2,375
Tm	2,399	2,390	2,403	2,395	2,387	2,376	2,385	2,376		2,375	2,367
Yb	2,394	2,384	2,399	2,383	2,372	2,365	2,377	2,363	2,334	2,369	2,360
Lu	2,366	2,358	2,369	2,372	2,362	2,354	2,357	2,353	2,321	2,348	2,340

## 4.2 Hüdratatsioonientalpiad

Hüdratatsioonientalpiate  $\Delta H$  leidmiseks kasutati valemit

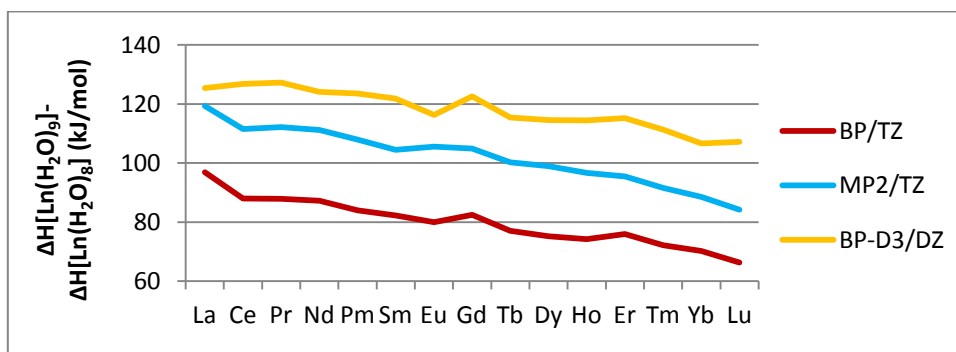
$$\Delta H = H[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}] - H[\text{Ln}^{3+}] - n \cdot H[\text{H}_2\text{O}] \quad (4)$$

Absoluutväärtustelt on arvutustest saadud hüdratatsioonientalpiad eksperimentaalsete väärtustega võrreldes oluliselt positiivsemad, erinevus on rohkem kui 1000 kJ/mol (Joonis 11). See erinevus on ilmselt suures osas põhjustatud arvutustes järgmiste hüdraatkihtide ja solvendiefektide mitteamistamisest. Kõige negatiivsemaid hüdratatsioonientalpiaid annab BP-D3/DZ meetod, kõigi teiste meetoditega on entalpiad suuremad. Joonisel on võrdluseks toodud ka MP2 tulemus.



Joonis 11: Hüdratatsioonientalpiad 9 veemolekuliga kompleksides MP2/TZ ja BP-D3/DZ meetoditega. Eksperimentaalsed väärtused on viitest [46].

9 veemolekuliga komplekside hüdratatsioonientalpiad on negatiivsemad kui 8 veemolekuliga kompleksidel. Siinjuures erinevus väheneb pikki lantanoidide seeriat (Joonis 12). Joonis 12 on valitud meetodid, millega entalpiate erinevus on kõige suurem (BP-D3/DZ), kõige väiksem (BP/TZ) ja võrdluseks MP2/TZ. Erinevuse vähenemine pikki seeriat võiks viidata sellele, et koordinatsiooni arv 8 saab raskemate aatomite juures energeetiliselt soodsamaks (või vastupidi 9 muutub ebasoodsamaks).



Joonis 12: Hüdratatsioonientalpiate erinevus 8 ja 9 veega kompleksides valitud meetoditega.

#### 4.2.1 Korrelatsioon eksperimendi ja arvutuste vahel

Tabel 2 on toodud korrelatsioon eksperimentaalsete hüdratatsioonientalpiate ja erinevate meetoditega arvutatud entalpiate vahel. 8 ligandiga komplekside puhul on graafikute tõusud lähedasemad ühele kui vastavatel 9 veega kompleksidel, samuti on  $KA=8$  korral  $R^2$  väärtused kõrgemad.

Kõige parem kokkulangevus eksperimendiga on MP2 meetodil: tõus ja  $R^2$  ühele kõige lähedasemad ning standardhälve kõige madalam. Funktsionaalide paremusjärjestus  $R^2$  ja  $s$  järgi TZ baasiga:  $PBE0 < B3LYP < TPSSh < TPSS < PBE < BP$ . Tõusude põhjal oleks järjestus laias laastus sama. BP/DZ meetod jääb korrelatsioonis PBE/TZ ja BP/TZ meetodite vahele. Kõige väiksema telglõiguga ehk eksperimendile kõige lähedasemate väärtustega on BP(-D3)/DZ meetod, kuid sellel meetodil on kõige suurem standardhälve. Dispersiooniparanduse lisamine ei muuda tõusu, aga vähendab oluliselt telglõiku, nii 8 kui 9 vee korral. Nende tulemuste põhjal võiks DFT meetoditest edaspidi hüdratatsioonientalpiate arvutamiseks soovitada PBE0 funktsionaali.

Tabel 2: Lineaarne regressioon  $y=ax+b$  hüdratatsioonientalpiatest, kus  $x$  on eksperimentaalsed ja  $y$  arvutatud väärtused. TZ meetodite puhul on  $La$  välja jäetud. Lisatud on ka  $R^2$  ja standardhälbe ( $s$ ) väärtus.

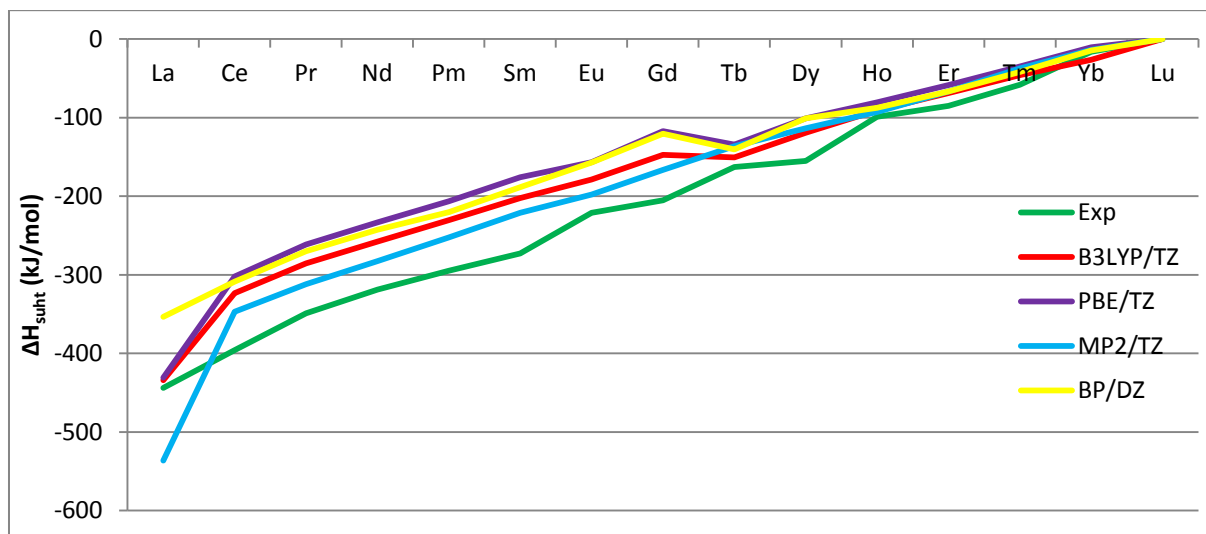
	8H <sub>2</sub> O				9H <sub>2</sub> O			
	a	b	$R^2$	s	a	b	$R^2$	s
BP/DZ	0,77	311,00	0,983	14,49	0,73	52,12	0,979	15,22
BP-D3/DZ	0,77	224,42	0,980	15,98	0,72	-56,60	0,978	15,51
BP/TZ	0,72	356,75	0,979	13,89	0,66	92,03	0,975	13,97
BP-D3/TZ	0,71	266,38	0,976	14,78	0,66	-12,77	0,971	15,12
B3LYP/TZ	0,79	605,95	0,990	10,54	0,73	319,22	0,989	10,18
B3LYP-D3/TZ	0,79	548,44	0,988	11,63	0,73	241,40	0,986	11,53
PBE/TZ	0,74	370,62	0,980	13,72	0,69	119,09	0,978	13,54
PBE0/TZ	0,77	507,55	0,990	10,29	0,71	203,16	0,988	10,07
TPSS/TZ	0,74	421,30	0,982	13,25	0,68	144,37	0,978	13,35
TPSSh/TZ	0,75	469,09	0,987	11,47	0,69	178,00	0,984	11,52
MP2/TZ	0,89	874,05	0,993	9,50	0,82	534,13	0,993	9,33

#### 4.2.2 Suhtelised hüdratatsioonientalpiad

Kuna arvutuslikud hüdratatsioonientalpiad erinevad oluliselt eksperimentaalsetest, siis on otstarbekam eksperimentaalsete väärtustega võrrelda suhtelisi entalpiaid. Entalpiad leiti  $Lu$  kui kõige madalama hüdratatsioonientalpiaga katiooni suhtes valemiga

$$\Delta H_{suht} = \Delta H_{Lu} - \Delta H_{Ln} \quad (5)$$

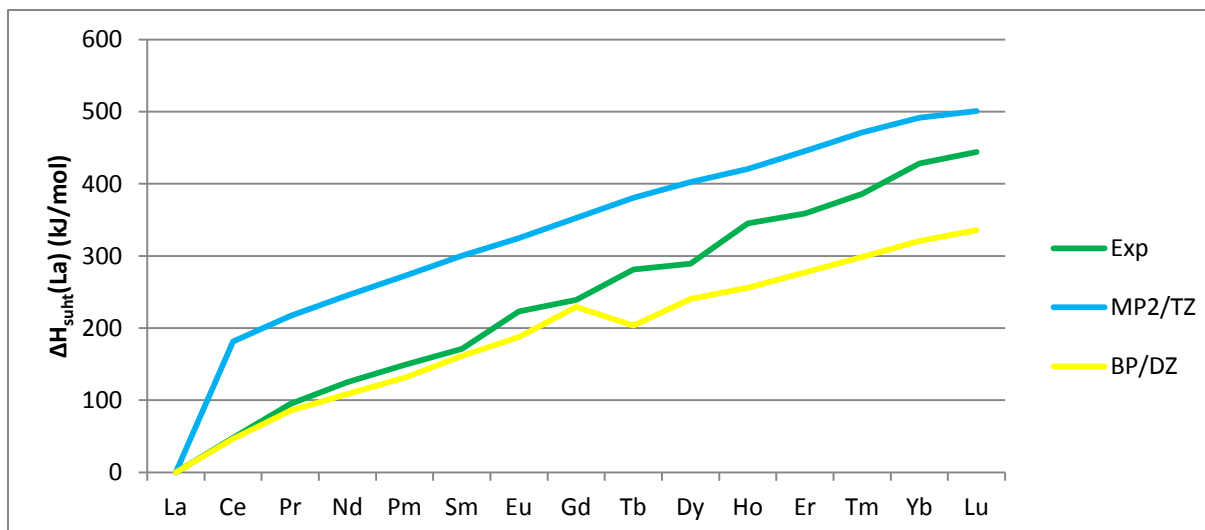
Kõige parem kokkulangevus eksperimentaalsete suhteliste hüdratatsioonientalpiatega on MP2/TZ meetodiga arvatud entalpiatel, välja arvatud La korral eelpool mainitud ECP-st tuleneval põhjusel. Üldiselt on 8 veemolekuliga komplekside suhtelised entalpiad eksperimendile sarnasemad kui 9 veemolekuliga komplekside omad. Kõigi meetodite korral on eksperimendiga kokkulangevus väga hea elementide Ho-Yb puhul (erinevus vähem kui 30 kJ/mol). Nendest kergemate metallide korral hakkavad erinevused suurenema, ulatudes isegi üle 100 kJ/mol.



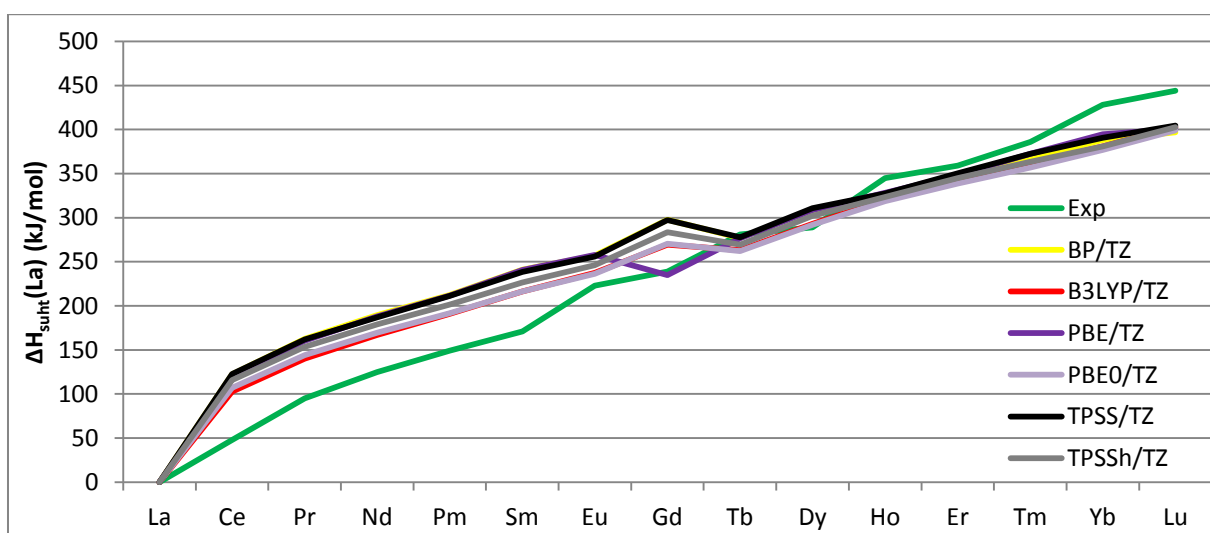
Joonis 13: Suhteliste hüdratatsioonientalpiate võrdlus Lu suhtes 8 veemolekuliga komplekside korral B3LYP/TZ, PBE/TZ, MP2/TZ ja BP/DZ meetoditega.

Kuna paratamatult on raskete elementide suhteliste entalpiate sarnasus põhjustatud Lu valikust võrdluselemendina, siis leiti entalpiad ka La suhtes (Joonis 14). DZ baasiga on hea kokkulangevus kuni gadoliiniumini. MP2/TZ tulemused lahknevad terve seeria ulatuses. TZ baasiga on seeria alguses erinevate funktsionaalidega saadud tulemused eksperimentaalsete väärtustega võrreldes suuremad (Joonis 15). Alates Tb-st on kokkulangevus eksperimendiga kõikide funktsionaalide korral hea.



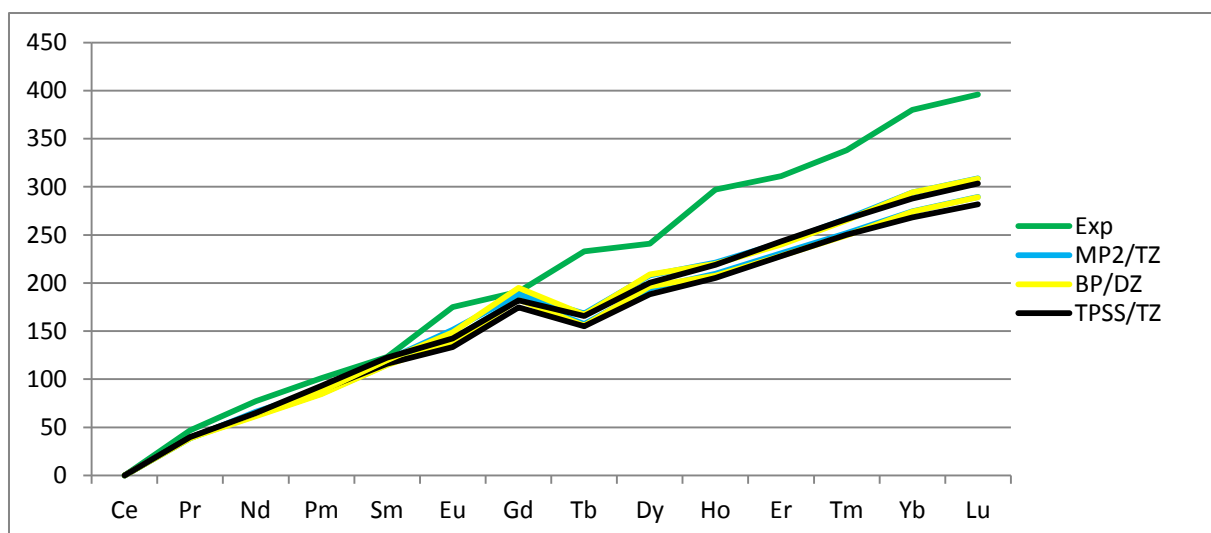


Joonis 14: Suhteliste hüdratatsioonientalpiate võrdlus La suhtes 9 veemolekuliga komplekside korral MP2/TZ ja BP/DZ meetoditega.



Joonis 15: Suhteliste hüdratatsioonientalpiate võrdlus La suhtes 9 veemolekuliga komplekside korral TZ baasi ja erinevate funktsionaalidega.

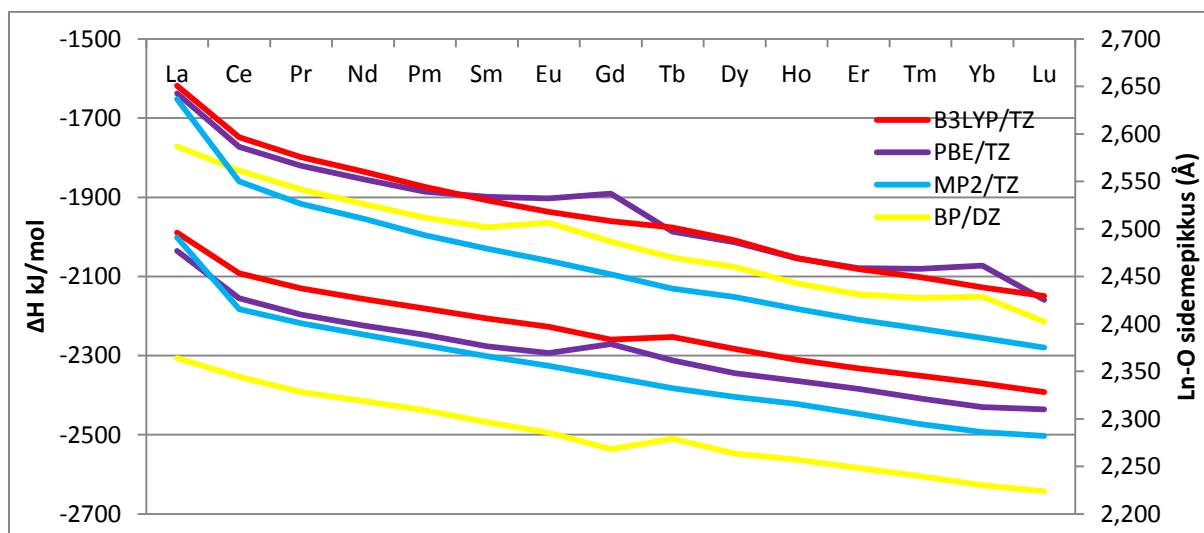
Korduvalt on käesolevas töös näidatud La erandlikku käitumist TZ baasi korral. Seetõttu otsustati La võrdlusest välja jätta ja vaadata ainult f-elektrone sisaldavate elementide hüdratatsiooni-entalpiaid Ce suhtes (Joonis 16). Eksperimendiga on kokkulangevus hea kuni Gd-ni. Gd ja Tb vahel on arvutustulemustes murdekoht, mistõttu seeria teises pooles esineb järjest suurem kõrvalekalle eksperimendi väärtustest. Graafikult on näha, et Ce suhtes on kõikide meetoditega saadud hüdratatsioonientalpiad väga sarnased. Seeria alguses jääb erinevus meetodite vahel paari kJ/mol kanti ning seeria lõpus on erinevus kuni 30 kJ/mol.



Joonis 16: Suhteliste hüdratatsioonientalpiate võrdlus Ce suhtes TPSS/TZ, MP2/TZ ja BP/DZ meetoditega. Graafikul jäävad ülespoole KA=8 vastavad entalpiad ning alumised vastavad 9-le.

#### 4.2.3 Ln-O sidemepikkuste mõju hüdratatsioonientalpiale

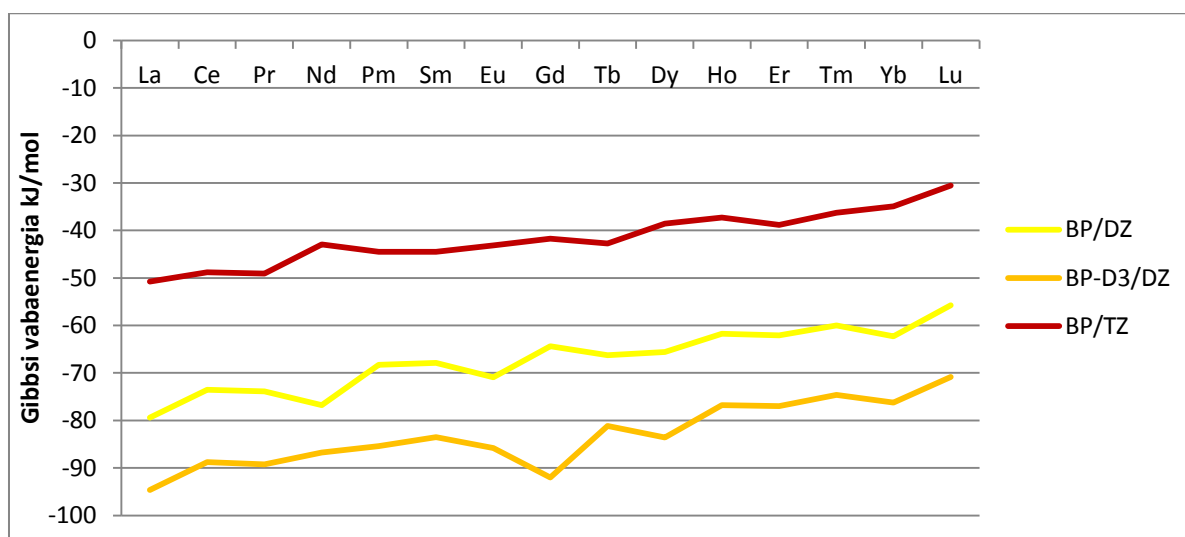
Mitmed sidemepikkuste juures kehtivad seaduspärasused kanduvad üle ka vastavate komplekside hüdratatsioonientalpiatele. Joonis 17 on näha väljalööki La korral TZ baasiga arvutades nii sidemepikkustes kui entalpiates. Samuti torkab silma PBE/TZ meetodiga hüpe Gd juures. MP2/TZ graafikud on praktiliselt paralleelsed. Sarnasused viitavad sellele, et tsentraalaatomi seostumisel veemolekulidega on oluline mõju hüdratatsioonientalpiatele. Samas ei ühti meetodite järjestus, need on sidemepikkuste ja entalpiate korral erinevad.



Joonis 17: Sama meetodiga arvutatud keskmiste Ln-O sidemepikkuste võrdlus hüdratatsioonientalpiaga 9 veemolekuliga komplekside korral B3LYP/TZ, PBE/TZ, MP2/TZ ja BP/DZ meetoditega. Graafiku ülemises osas on sidemepikkused ja allapoole jäävad entalpiad.

### 4.3 Hüdratatsiooni Gibbsi vabaenergiad

Gibbsi vabaenergiate arvutamise kaudu reaktsioonile (1) loodeti näha, kus toimub seeria jooksul üleminek koordinatsiooni arvult 9 kaheksale (Joonis 18). Gibbsi vabaenergiad leiti meetoditega, millega oli läbiviidud sagedusarvutused (BP/DZ ja BP/TZ). Vabaenergiad küll kasvavad pikki lantanoidide seeriat, kuid ühegi meetodiga positiivseks ei muutu. Dispersiooniparanduse D3 lisamine muudab Gibbsi vabaenergiad negatiivsemaks. Antud graafik ei selgita koordinatsiooni arvu muutumist, sest arvutused on läbiviidud gaasi faasis, kusjuures kompleksile liitub vaba veemolekul. Reaalselt on kompleksid aga lahuses ja veemolekul pärineb teisest solvaatkihist.



Joonis 18: Gibbsi vabaenergiad ühe veemolekuli liitumisreaktsiooni (1) jaoks  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$  klastriga.

## 5 Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli võrrelda erinevaid tihedusfunktsionaalteooria meetodeid lantanoidide akvakomplekside arvutamisel. Saadud tulemused langesid hästi kokku eelnevate arvutuslike uurimustega ning ka üldiste eksperimentaalsete seaduspärasustega. Kõik vaadeldud arvutusmeetodid annavad kompleksidele kirjanduses esitletud geomeetriad. Kaheksa veemolekuliga kompleksidel on ruutantiprisma struktuur ning kompleksidel koordinatsiooni arvuga üheksa on trigonaalse prisma kuju, mille tahkudel on kolm veemolekuli. Üldised trendid sidemepikkustes (lantanoidne kontraktsioon, selle vastavus ruutfunktsioonile, erinevused prismaatiliste ja ekvatoriaalsete sidemete pikkustes) langevad hästi kokku eksperimentaalsete andmetega.

Samas tuleb eksperimendiga võrdlemisel alati silmas pidada, et mõõtmised on tehtud enamasti tahkes faasis, vahel ka lahuses, ning seal mängivad olulist rolli ka vastasioonid. Arvutustes neid interaktsioone ei arvestata.

Saadud tulemustest ei saa teha põhjanevaid järeldusi lantanoidide koordinatsiooni arvu muutumise kohta. Pigem viitavad andmed sellele, et koordinatsiooni arvu muutus on seeria jooksul sujuv, kuid raske on öelda, mis hetkest saab domineerivaks madalam koordinatsiooni arv.

Kõige paremini eksperimendiga kokkulangevaid tulemusi annab MP2/TZ meetod. Tihedusfunktsionaali teooria meetoditest võiks Ln-O sidemepikkuste eksperimendiga võrdlusest lähtudes soovitada PBE0/TZ ja TPSSH/TZ meetodeid, mis andsid ka hüdratatsioonientalpiaate osas hea korrelatsiooni eksperimendiga. Entalpiaate osas võiks soovitada ka B3LYP funktsionaali, kuid sellega olid sidemepikkused suhteliselt ebatäpsed.

Kõigil lantanoididel oli kõrgeim spinnolek madalaima energiaga, kuid Gd puhul oli stabilisatsioon nii suur, et sidemepikkused ega hüdratatsioonientalpiad ei ühtinud enam üldiste trendidega ning eksperimentaalsete andmetega langes paremini kokku multipletsus 6.

Käesolev töö andis ülevaate lantanoidide esimesest hüdraatkihist, kuid edaspidi peaks uurima ka järgnevate solvaatkihitide mõju suurema arvu veemolekulidega või SCRF meetoditega (COSMO või PCM).

## 6 A Computational Study of Lanthanide(III) Aqua Complexes

**Liisa Luhaste**

### Summary

Goal of the present work was to compare different methods of density functional theory for calculating lanthanide aqua complexes. Obtained results were in line with previous theoretical studies and also with general experimental patterns. All computational methods under study gave previously published geometries. Eight-coordinated complexes yield square antiprismatic structure and tricapped trigonal bipyramidal geometry was predicted for nine-coordinated complexes. General trends in bond lengths (lanthanide contraction, its quadratic fit, differences in equatorial and prismatic bond lengths) compare well with experimental data.

It should always be kept in mind that experimental data is usually obtained from crystal structures, sometimes from solutions, and in both cases there are counter ions present. Those interactions are not considered in our calculations.

Current results are not suitable for making conclusions about changes in coordination numbers across lanthanide series. The data rather implies it is a dynamic change but it is hard to say at which point lower coordination number becomes dominant.

MP2/TZ method provides the closest agreement with experiment. Among DFT methods the Ln-O distances were best reproduced by PBE0/TZ and TPSSH/TZ methods, which also had reasonable correlation with experimental hydration enthalpies. Also B3LYP/TZ method can be suggested for calculation of hydration enthalpies, but it yielded much worse Ln-O distances compared to abovementioned two other methods.

All lanthanides yielded highest spin states as ground states but in the case of Gd, the stabilisation was so large that bond lengths and hydration enthalpies no longer agreed with general trends. Multiplicity 6 was more in line with experimental results.

The present study gave an overview of the first hydration shell of lanthanides but in the future following hydration shells should also be observed either with more water molecules present or via SCRF methods (COSMO or PCM).

## 7 Kasutatud kirjandus

---

- 1 European Nuclear Society kodulehekülg, viimati külastatud 8.05.2014  
<http://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/p/purex-process.htm>
- 2 Dam, H. H., Reinhoudt D. N., Verboom, W., Multicoordinate Ligands for Actinide/Lanthanide Separations, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 367–377
- 3 Platas-Iglesias, C., Roca-Sabio, A., Regueiro-Figueroa, M., Esteban-Gómez, D., de Blas A., Rodriguez-Blas, T. Applications of Density Functional Theory (DFT) to Investigate the Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties of Lanthanide (III) Complexes, *Current Inorg. Chem.* **2011**, 1, 91-116.
- 4 Kuta, J., Clark, A. E. Trends in Aqueous Hydration Across the 4f Period Assessed by Reliable Computational Methods, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7808-7817
- 5 Yatsimirskii, K. B. Relativistic Effects in Chemistry, *Theor. and Exp. Chem.* **1995**, 31, 3, 153-168
- 6 Clavaguera, C., Dognon, J.-P., Pyykko, P. Calculated Lanthanide Contractions for Molecular Trihalides and Fully Hydrated Ions: The Contributions from Relativity and 4f-shell Hybridization, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 8-12.
- 7 Roca-Sabio A., Regueiro-Figueroa, M., Esteban-Gómez, D., de Blas, A., Rodriguez-Blas, T., Platas-Iglesias, C. Density Functional Dependence of Molecular Geometries in Lanthanide(III) Complexes Relevant to Bioanalytical and Biomedical Applications, *Comp. and Theor. Chem.* **2012**, 93-104
- 8 Groen, C. P.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Peterson, K. A.; Hargittai, M. Does the 4f Electron Configuration Affect Molecular Geometries? A Joint Computational, Vibrational Spectroscopic, and Electron Diffraction Study of Dysprosium Tribromide. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4143-4153
- 9 Dinescu, A., Clarc, A. E. Thermodynamic and Structural Features of Aqueous Ce(III), *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 11198-11206
- 10 Clark, A. E. Density Functional and Basis Set Dependence of Hydrated Ln(III) Properties, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 708-718
- 11 Cotton, S. A., Establishing Coordination Numbers for the Lanthanides in Simple Complexes, *C. R. Chimie*, **2004**, 8, 129-145.
- 12 Cossy, C., Helm, L., Powell, D.H., Merbach, A.E. A Change in Coordination Number from 9 to 8 along the Lanthanide(III) Aqua Ion Series in Solution - a Neutron-Diffraction Study, *New J. Chem.* **1995**, 19, 27
- 13 [http://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_functional\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory)
- 14 Rotzinger, F. P. Treatment of Substitution and Rearrangement Mechanisms of Transition Metal Complexes with Quantum Chemical Methods. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2003-2037
- 15 Ciupka, J., Cao-Dolg, X., Wiebke, J., Dolg, M Computational Study of Lanthanide(III) Hydration, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 13215-13223

- 
- 16 Buzko, V., Sukhno, I., Buzko, M. Ab Initio and DFT Study of  $\text{La}^{3+}$  Hydration, *Int. J. Quant. Chem.* **2007**, *107*, 2353-2360
- 17 Xi, J. et al., A Density Functional Theory Study of Complex Species and Reactions of Am(III)/Eu(III) with Nitrate Ions, *Molecular Simulation*, **2013**, *40*, 5, 379-386.
- 18 Duvail, M., Spezia R., Vitorge P. A Dynamic Model to Explain Hydration Behaviour along the Lanthanide Series, *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 693-696
- 19 Li, H.; Jensen, J. H. Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1449-1462.
- 20 Djanashvili, K.; Platas-Iglesias, C.; Peters, J. A. The Structure of the Lanthanide Aquo Ions in Solution as Studied by  $^{17}\text{O}$  NMR Spectroscopy and DFT Calculations. *Dalton Trans.* **2008**, 602-607
- 21 Parker, D.; Dickins, R. S.; Puschmann, H.; Crossland, C.; Howard, J. A. K. Being Excited by Lanthanide Coordination Complexes: Aqua Species, Chirality, Excited-State Chemistry, and Exchange Dynamics. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1977-2010.
- 22 Kühle, W., Dolg, M., Ab Initio Study of the Lanthanide and Actinide Contraction, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 7128-7133
- 23 Seitz, M. Oliver, A. G.; Raymond, K. N. The Lanthanide Contraction Revisited. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 11153-11160
- 24 Pyykko, P. Dirac-Fock One-Centre Calculations Part 8. The  $\Sigma$  States of ScH, YH, LaH, AcH, TmH, LuH and LrH, *Physica Scripta*. **1979**, *20*, 647-651
- 25 Neese, F. The ORCA Program System. *WIREs Comput Mol Sci*, **2012**, *2*, 73-78.
- 26 Cao, X., Dolg, M. Valence Basis Sets for Relativistic Energy-Consistent Small-Core Lanthanide Pseudopotentials, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7348
- 27 Cao, X., Dolg, M. Segmented Contraction Scheme for Small-Core Lanthanide Pseudopotential Basis Sets, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **2002**, *581*, 139
- 28 Dolg, M., Stoll, H., Preuss, H. Energy-Adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the Rare-Earth Elements, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1730
- 29 Dolg, M., Stoll, H., Savin, A. H. Preuss, Energy-Adjusted Pseudopotentials for the Rare-Earth Elements, *Theor. Chim. Acta*, **1989**, *75*, 173
- 30 Dolg, M., Stoll, H., Preuss, H. A Combination of Quasi-Relativistic Pseudopotential and Ligand-Field Calculations for Lanthanoid Compounds, *Theor. Chim. Acta*, **1993**, *85*, 441
- 31 Eichkorn, K., Weigend, F., Treutler, O., Ahlrichs, R. Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and Transition Metals and Their Use to Approximate Coulomb Potentials, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119
- 32 Dunning, T. H. Jr. Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. 1. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007
- 33 Schafer, A., Horn H., Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian-Basis Sets for Atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571

- 
- 34 Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098
- 35 Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822
- 36 ORCA kasutusjuhend, versioon 2.9, lk 255-258
- 37 Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. Development of the Colle–Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785–789
- 38 Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648–5652
- 39 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868
- 40 Tao, J. M., Perdew, J. P., Staroverov, V.N., Scuseria, G.E. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 146401
- 41 Chemcraft kodulehekülg, viimati külastatud 17.05.2014, <http://www.chemcraftprog.com/>
- 42 Gerkin, R. E., Reppart, W. J. The Structures of the Lanthanide Ethyl Sulfate Enneahydrates,  $M(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  [ $M=La-Lu$  (except Pm)], at 171 K, *Acta Cryst.* **1984**, C40, 781-186
- 43 Gschneidner, K. A., Jr.; Eyring, L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier Amsterdam, **1991**, 15, lk 395
- 44 Habenschuss, A., Spedding, F. H. The Coordination (Hydration) of Rare Earth Ions in Aqueous Chloride Solutions from X-Ray Diffraction. I.  $TbCl_3$ ,  $DyCl_3$ ,  $ErCl_3$ ,  $TmCl_3$ , and  $LuCl_3$  *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 2797
- 45 Habenschuss, A., Spedding, F. H. The Coordination (Hydration) of Rare Earth Ions in Aqueous Chloride Solutions from X-Ray Diffraction. II.  $LaCl_3$ ,  $PrCl_3$ , and  $NdCl_3$  *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3758
- 46 Cotton. S., Lanthanide and Actinide Chemistry, Wiley, **2007**, lk 15